

SERIE A, N° 1397

N° D'ORDRE :

2262

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Dinah BIQUARD

1^{re} THÈSE. — DISPERSION ROTATOIRE ET ABSORPTION DE CERTAINES
CLASSES DE MOLÉCULES ORGANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Mars 1933 devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN	<i>Président.</i>
E. BLAISE	} <i>Examineurs.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

SÉRIE A, N° 1397

N° D'ORDRE :

2262

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Dinah BIQUARD

1^{re} THÈSE. — DISPERSION ROTATOIRE ET ABSORPTION DE CERTAINES
CLASSES DE MOLÉCULES ORGANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Mars 1933 devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN	<i>Président.</i>
E. BLAISE	} <i>Examineurs.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires. { H. LE CHATELIER. EMILE PICARD.
H. LEBESGUE. RÉMY PERRIER
A. FERNBACH. LÉON BRILLOUIN.
A. LEDUC. A. DEREIMS.

E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN.....	Chimie générale.
L. MARCHIS.....	Aviation.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et théorie des transf.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY...	Physique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..	Botanique.
LÉON BERTRAND..	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH...	Physique théorique et phys. céleste.
N.....	Etude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT...	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
E. ESCLANGON...	Astronomie.
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM..	Botanique.
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
H. BEGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE.....	Théories physiques.
E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.).
A. GUILLET.....	Physique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
A. MICHEL-LEVY...	Pétrographie.
H. MOUTON.....	Chimie physique.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
M. JAVILLIER...	Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY...	Zoologie.
A. DEBIERNE...	Radioactivité.
E. DARMOIS.....	Physique.
G. BRUHAT.....	Physique.
F. PICARD.....	Zool. (Ev. êtres org.)
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. FRECHET....	Calcul des probab. et phys. math.
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organ.
FOCH.....	Méc. exp. des fluides.
PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
LABROUSTE.....	Physique du Globe.
FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
PRENANT.....	Zoologie.
P. JOB.....	Chimie générale.
CHRETIEN.....	Optique appliquée.
G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
GARNIER.....	Mécan. Rationnelle.
PERES.....	Mécan. des fluides.
LAUGIER.....	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	Techn. aéronautique.
HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).



Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A Madame RAMART-LUCAS
Professeur à la Sorbonne.

*Hommage de ma respectueuse gratitude
et de mon profond attachement.*

A Monsieur RENÉ LUCAS

Chef de travaux à l'École de Physique et de Chimie de Paris.

En témoignage de ma très vive reconnaissance.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

DISPERSION ROTATOIRE ET ABSORPTION DE CERTAINES CLASSES DE MOLÉCULES ORGANIQUES

Par DINAH BIQUARD

INTRODUCTION

On ne peut douter de la liaison intime existant entre la forme des molécules (structure, configuration spatiale) et leurs propriétés optiques.

La connaissance de cette relation est d'autant plus importante que le comportement chimique des molécules est entièrement déterminé par la nature des atomes constitutifs, leur mode de liaison et la forme de la molécule ainsi entendue. En sorte que la connaissance des propriétés optiques (absorption, pouvoir rotatoire, biréfringences électrique et magnétique, etc.) permettra d'établir à la fois des relations entre ces propriétés physiques, la structure, et le comportement chimique des corps organiques.

Dans le présent travail nous apportons une contribution à la connaissance de la variation de certaines propriétés optiques (pouvoir rotatoire, absorption) de molécules possédant des groupes d'atomes déterminés, lorsque sont modifiées les positions respectives de ces groupes d'atomes, soit sur la chaîne carbonée qui les unit, soit dans l'espace.

En ce qui concerne le pouvoir rotatoire, il est superflu de rappeler que la condition nécessaire à son existence est l'ab-

sence de centre et de plan de symétrie de la molécule (condition énoncée par Pasteur). A la suite des idées émises par Pasteur, Le Bel et Van't Hoff ont développé la théorie dite du « carbone asymétrique », cas particulier de la condition générale. Le développement de cette théorie du carbone asymétrique exigea l'apport d'idées plus précises relativement aux modes de liaison des atomes entre eux ; c'est ainsi, en particulier, qu'apparut le principe de la libre rotation entre atomes de carbone simplement liés, principe destiné à limiter au minimum le nombre d'isomères possibles qui peuvent correspondre à un squelette carboné défini.

Les conceptions ainsi développées de la stéréochimie s'accordèrent qualitativement avec l'ensemble des faits connus, en ce qui concerne l'activité optique, mais l'étude attentive de certains corps montra que le pouvoir rotatoire moléculaire présentait fréquemment de nombreuses anomalies eu égard aux idées admises.

Biot avait déjà signalé le rôle important du milieu dans le cas des solutions, et de nombreux savants étudièrent le rôle de la température. L'origine de ces anomalies n'était guère éclaircie ou était attribuée à la formation de polymères hypothétiques. R. Lucas ⁽¹⁾ proposa l'hypothèse que certaines de ces anomalies provenaient de l'existence d'isomères de formes moléculaires différentes et dont les proportions relatives dépendaient d'équilibres modifiés par des facteurs tels que la nature du milieu et la température.

Pour expliquer l'existence de ces isomères, non prévus par les principes de la stéréochimie, le même auteur indiquait qu'il y avait lieu d'abandonner le principe de la liaison mobile puisque celui-ci n'avait été proposé que pour restreindre le nombre d'isomères imaginables *à priori*.

A la suite de recherches faites dans d'autres domaines, également, il semble nécessaire d'abandonner le principe de

⁽¹⁾ R. LUCAS, *Annales de Physique* [10], t. 97 (1928), p. 381.

la liaison mobile, comme l'ont montré Wolf ⁽¹⁾ (en ce qui concerne les moments électriques) et Wierl ⁽²⁾ (par l'étude de la diffraction des électrons par les molécules organiques).

L'existence de formes moléculaires en équilibre a été mise aussi en évidence par l'étude des biréfringences magnétiques de solutions de camphre ⁽³⁾.

On peut donc rejeter le principe de la liaison mobile et le remplacer par l'idée que l'orientation relative des atomes est un élément qui peut varier de manière discontinue, en quelque sorte « quantifiée », dans le cas des liaisons carbonées simples, l'énergie potentielle des atomes présentant des valeurs discrètes correspondant à des états stables.

Jusqu'à présent, les études de polarisation rotatoire ont surtout porté sur les acides et éthers tartriques et maliques, ainsi que sur les dérivés du camphre. Il y avait intérêt à étudier d'autres structures moléculaires aussi robustes que possible au point de vue chimique (action des solvants) et thermique (action de la température), et de plus, aussi simples que possible. Nous avons ainsi été amenés à choisir les acides diphenyl et phenylsucciniques qui ne possédaient plus les fonctions alcools toujours présentes dans les acides tartriques et maliques. L'interprétation des faits expérimentaux sera d'autre part simplifiée dans certains cas par la suppression des fonctions acides libres. C'est ainsi que nous étudierons de préférence les éthers. Dans le cas des acides, la discussion des résultats pourrait être rendue plus complexe par l'intervention éventuelle des ions.

Dans ce travail, nous avons étudié l'action systématique des solvants et de la température sur les composés actifs sui-

⁽¹⁾ K. L. WOLF, *Transactions Faraday Soc.*, t. 26, (1930), pp. 315, 351; *Z. physik. Chem.*, t. 3, (1929), p. 128; *Bodenstein Festband*, (1931), p. 620.

⁽²⁾ WIERL, *Ann. Physik*, t. 13, (1932), pp. 453-482.

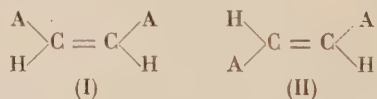
⁽³⁾ R. LUCAS et M. SCHWOB, *C. R.*, t. 194, (1932), p. 2296.

vants que nous avons préparés au cours de ces recherches : acide diphenylsuccinique ; acides et éthers phenylsucciniques, phenyllactiques et benzyllactiques.

En ce qui concerne l'absorption dans l'ultra-violet, nous avons étudié d'une part l'influence de la configuration spatiale des chromophores, en mesurant l'absorption de quelques diastéréoisomères ainsi que l'absorption de couples d'énantiomorphes et du racémique correspondant ; d'autre part nous avons étudié les variations de l'influence mutuelle de deux chromophores A et B quand ils sont séparés par un nombre croissant d'atomes de carbone, par la mesure de l'absorption des premiers termes de la série des acides alcools $C^6H^5.(CH^2)^n.CHOH.COOH$.

Le fait seul que deux stéréoisomères éthyléniques cis et trans, deux oximes syn et anti, ont des couleurs différentes, montre que l'absorption des corps dépend de l'influence mutuelle spatiale des atomes ou groupes d'atomes présents dans la molécule.

Soient en effet deux stéréoisomères éthyléniques cis et trans, que l'on peut représenter sans inconvénient dans le plan par les formules suivantes :



Etant donnée la symétrie de ces molécules, on ne peut attribuer leur différence de couleur à la liaison éthylénique (chacun des carbones doublement liés étant uni aux mêmes radicaux).

D'autre part, si l'influence mutuelle des radicaux était seule fonction de leur distance sur la chaîne carbonée, il n'y aurait aucune différence dans l'absorption de ces isomères puisque la longueur de la chaîne carbonée qui les sépare est la même.

D'un autre côté, si l'influence mutuelle des groupes A était seulement fonction de leur distance « absolue », on devrait observer une influence plus importante pour le dérivé cis dans lequel les chromophores sont le plus proches, ce qui se traduirait le plus souvent par une intensité d'absorption plus élevée pour ce dérivé cis (on sait en effet que l'influence mutuelle exercée par deux chromophores décroît très rapidement quand la distance qui les sépare augmente). Or il n'en est rien, et l'on connaît au moins autant de couples où des deux isomères, c'est le dérivé trans pour lequel l'influence mutuelle des chromophores se révèle plus importante, que de couples pour lesquels on observe le phénomène inverse.

Il faut donc penser qu'à la déformation provenant de la position respective des chromophores se superpose « un couplage » qui dépend de l'orientation des directions de vibration des oscillateurs ainsi que l'ont montré R. Lucas ⁽¹⁾, en considérant la théorie électromagnétique de l'absorption, et G. Allard ⁽²⁾, en utilisant les méthodes de la mécanique quantique.

Ayant ainsi admis que la différence de couleur de deux stéréoisomères ne dépend pas de la présence de la liaison éthylénique mais de la distance absolue des chromophores et de leur orientation, on pouvait prévoir que les diastéréoisomères, obtenus en fixant un élément ou un radical monovalent (autre que H ou A) sur chacun des atomes de carbone, auraient aussi des absorptions différentes. C'est effectivement ce que nous avons pu constater, non seulement pour les produits ici étudiés (acides et éthers diphenylsucciniques) mais aussi dans d'autres séries ⁽³⁾.

Cette prévision n'avait pas été énoncée et deux cas seulement avaient été étudiés (sans considérations théoriques) : le

⁽¹⁾ R. LUCAS, *C. R.*, t. **190** (1930), p. 1497.

⁽²⁾ G. ALLARD, *C. R.*, t. **194** (1932), p. 1495.

⁽³⁾ MME RAMART-LUCAS et Mlle D. Biquard, *C. R.*, t. **194** (1932), p. 186.

couple des acides tartriques inactif par nature et racémique, pour lesquels Stewart ⁽¹⁾ et Byck ⁽²⁾ trouvent des différences dans l'absorption, et le couple des éthers dibenzoylsucciniques racémique et inactif par nature qui d'après W. Hartley ⁽³⁾ ont la même absorption.

Nous avons d'autre part comparé l'absorption des dérivés racémiques avec celle des composés actifs correspondants.

Cette étude comparée a déjà fait l'objet de quelques travaux. A plusieurs reprises, on a affirmé la non-existence des racémiques en solution, ces composés n'existant que sous la forme cristalline qui se dissocie en solution, donnant un simple mélange des inverses optiques dont les activités se compensent exactement ⁽⁴⁾.

Dès 1896 M. Cotton ⁽⁵⁾ signale une différence entre l'absorption des solutions alcalines de tartrate de Cu actif et racémique.

D'un autre côté, Stewart ⁽⁶⁾, au cours d'une étude sur l'absorption des acides tartriques actifs et racémique, signale une même absorption vers 2 600 Å en ce qui concerne les inverses optiques et une intensité d'absorption plus forte pour le racémique.

Shibata ⁽⁷⁾ observe une égalité de l'absorption des sels complexes de cobalt actifs et racémique.

Récemment des mesures quantitatives, faites par Gheorghiu ⁽⁸⁾ sur les tartrates de Cu en solution alcaline, ont montré que, pour la raie verte du mercure, le racémique présente une plus grande absorption que l'isomère actif.

En vue d'élucider la question relative à l'existence du racé-

⁽¹⁾ STEWART, *J. Chem. Soc. London*, t. **91** (1907), p. 1540.

⁽²⁾ BYCK, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. **61** (1907), p. 1.

⁽³⁾ HARTLEY, *J. Chem. Soc. London*, t. **77** (1910), p. 498.

⁽⁴⁾ JAEGER, *Le principe de Symétrie*, Gauthier-Villars, pp. 245-246.

⁽⁵⁾ COTTON, *Ann. de Physique* [7], t. **8** (1896), p. 347.

⁽⁶⁾ STEWART, *J. Chem. Soc. London*, t. **91** (1907), p. 1540.

⁽⁷⁾ SHIBATA, *J. College of Science, Imp. Univers., Tokio*, t. **37** (1915).

⁽⁸⁾ GHEORGHIU, *C. R.*, t. **189** (1929), p. 1260.

mique en solution, Bruhat et Terrien ⁽¹⁾ ont repris l'étude de l'absorption comparée des acides tartriques actifs et racémique en solution aqueuse. Aux résultats cités précédemment, ils objectent la constitution complexe du tartrate cupro-alcalin de M. Cotton et de M. Gheorghiu et d'autre part ils trouvent défectueux le mode opératoire employé par Stewart.

Les écarts observés, par Bruhat et Terrien, entre l'absorption du racémique et la moyenne des absorptions des deux inverses optiques, sont toujours faibles et ne présentent rien de systématique. Les auteurs attribuent ces légères différences à l'altération des solutions étudiées. Dans leur conclusion ils affirment qu'entre 2653 Å et 2400 Å il y a identité d'absorption (aux erreurs d'expériences près) entre le racémique et les actifs, d'où la non-existence des molécules d'acide tartrique racémique en solution. Ceci serait en accord avec les résultats déduits par M. Darmois ⁽²⁾ d'études polarimétriques.

Les résultats des mesures que nous avons effectuées sont en faveur d'une différence de couleur entre le racémique et l'un des isomères actifs (les deux énantiomorphes présentent la même absorption). Pourtant les écarts observés ne sont pas suffisamment importants (presque de l'ordre des erreurs d'expériences) pour que nous puissions conclure avec certitude.

Ces mesures ont été effectuées sur les acides et éthers phényl et benzyllactiques.

Enfin nous avons mesuré l'absorption des premiers termes des acides alcools α de formule générale



Nous avons constaté, et ceci en accord avec ce qui a déjà été observé dans de nombreuses séries, que l'influence

⁽¹⁾ BRUHAT et TERRIEN, *J. de Physique*, nov. 1930, p. 373.

⁽²⁾ DARMOIS, *Trans. Faraday Soc.*, t. 10 (1914), p. 38.

mutuelle des chromophores décroît très rapidement à mesure qu'ils sont séparés par un nombre croissant d'atomes de carbone, cette influence devenant négligeable pour $n \geq 2$.

L'étude spectrale de certaines molécules possédant les groupements — $\text{CHOH}.\text{SO}^3\text{Na}$, — $\text{CHOH}.\text{CN}$, a également été effectuée. Relativement à l'absorption des dérivés bisulfite et des cyanhydrines, nous n'avons eu connaissance que des travaux de Purvis⁽¹⁾ (pour les termes correspondant à l'aldéhyde benzoïque). Nous avons constaté que les produits étudiés par ce savant devaient être souillés par la présence de petite quantité d'aldéhyde qui se forme à partir de ces substances par départ de CNH .

La plupart des produits que j'ai étudiés étaient déjà connus. J'ai expérimenté, pour les obtenir, plusieurs méthodes de synthèse parmi celles qui avaient été proposées afin de choisir celle qui donnerait, dans de bonnes conditions, un produit final dépourvu de substances absorbantes et susceptible d'être obtenu à l'état optiquement pur.

Nous diviserons l'exposé de ce travail de la façon suivante :

- 1^o Mesures de dispersion rotatoire ;
- 2^o Mesures d'absorption dans l'ultra-violet moyen ;
- 3^o Préparation des substances organiques étudiées ; dédoublement des composés racémiques.

Les recherches concernant les dispersions rotatoires ont été effectuées à l'Ecole de Physique et de Chimie de Paris sous la direction de M. R. Lucas, chef de travaux. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il m'a porté et pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail.

M. le professeur Langevin, Directeur de l'Ecole, voudra

(¹) PURVIS, *J. Chem. Soc. London*, t. 105 (1914), pp. 2482-2497.

bien accepter tous mes remerciements pour l'accueil chaleureux qui m'a été fait dans ses laboratoires.

Le travail chimique et les mesures d'absorption ont été effectués au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous la direction de Mme Ramart-Lucas, Professeur à la Faculté. Qu'elle me permette de lui exprimer ici ma très vive reconnaissance et mon respectueux attachement.

Enfin que M. Salmon-Legagneur assistant à la Faculté, MM. Hoch et Grunfeld, ainsi que tous mes camarades trouvent ici l'expression de mes sentiments obligés.

MM. De Laire et Delange, qui m'ont fourni gracieusement de grandes quantités de matières premières voudront bien agréer mes très vifs remerciements.

CHAPITRE I

MESURES DE DISPERSION ROTATOIRE

Après les nombreuses recherches entreprises par Biot ⁽¹⁾ sur la polarisation rotatoire, Arndsten ⁽²⁾, pour expliquer les anomalies optiques présentées par les solutions d'acide tartrique droit, envisage l'existence de deux constituants actifs de signes contraires, de dispersions différentes et en proportions variables, sans toutefois émettre d'hypothèse sur la nature de l'acide gauche.

Darmois ⁽³⁾, puis Bruhat ⁽⁴⁾ établissent des propriétés relatives aux mélanges binaires. Bruhat ⁽⁴⁾, en étudiant l'acide tartrique droit surfondu, explique l'origine des anomalies observées par l'existence des deux formes actives d'Arndsten, l'une dextrogyre et l'autre fortement lévogyre. Il suppose que la forme gauche est constituée par un polymère quoique les mesures cryoscopiques semblent en accord avec une structure monomoléculaire.

Cette thèse des polymères se trouve également rapportée dans un ouvrage assez récent ⁽⁵⁾, où Bouasse explique les anomalies de la dispersion rotatoire par l'hypothèse de l'existence de polymères, la molécule active se dépolymérisant sous l'influence des solvants.

Dans le cas de solutions non ioniques, de nombreux résul-

⁽¹⁾ BIOT, *Ann. de Chim. et Phys.*, [3], t. 10 (1844), p. 385.

⁽²⁾ ARNDSTEN, *Ann. de Chim. et Phys.*, [3], t. 54 (1858), p. 409.

⁽³⁾ DARMOIS, *Ann. de Chim. et Phys.*, [8], t. 22 (1911), p. 247.

⁽⁴⁾ BRUHAT, *Ann. de Phys.*, [9], t. 3 (1915), p. 232.

⁽⁵⁾ BOUASSE, *Optique cristalline, polarisation rotatoire, états mésomorphes* (Delagrave, 1925), p. 101.

tats expérimentaux ont été donnés relativement à l'action de la température et des solvants sur les acides ⁽¹⁾ et les éthers ⁽²⁾ tartriques.

De 1926 à 1928 R. Lucas ⁽³⁾, dans une étude sur les dispersions rotatoires des solutions, considéra comme nécessaire, pour expliquer les anomalies optiques d'un certain nombre de composés, d'étendre l'hypothèse proposée par Biot puis Arndsten, relativement à l'acide tartrique, de l'existence de mélange de corps actifs en équilibre. Il établit comment il est possible de déterminer par des mesures physiques le nombre de formes qu'il est nécessaire d'invoquer pour donner une explication suffisante des faits. Il montra ainsi que les résultats observés dans le cas de l'acide tartrique et de ses éthers, sont explicables par l'hypothèse de l'existence de trois formes moléculaires actives en équilibre et en proportions variables suivant les solvants.

Ultérieurement, en collaboration avec R. Lucas ⁽⁴⁾, nous avons étudié l'influence de la température et des solvants sur certains corps actifs (fénone, camphre cyané, anisylcamphre, éther malique diméthylque). Pour ces divers composés, nous n'avons pas pu expliquer les variations du pouvoir rotatoire par la seule coexistence de deux formes.

Après 1926 Darmois ⁽⁵⁾ revient sur l'étude des solutions ioniques. Darmois et Cessac ⁽⁶⁾ étudient les solutions de tartrate dans l'hydrate défini $\text{CaCl}^2 - 6\text{H}^2\text{O}$ fondu où l'on

⁽¹⁾ LOWRY, *Trans. Chem. Soc. London*, t. 103 (1913), p. 1062; LOWRY et AUSTIN, *Phil. Trans. Roy. Soc. A.*, t. 222 (1922), p. 275; *C. R.*, t. 178 (1924), p. 1902.

⁽²⁾ LOWRY et ABRAM, *J. Chem. Soc. London*, t. 107, 11 (1915), p. 1187; LOWRY et DICKSON, *J. Chem. Soc. London*, t. 107 (1915), p. 1173; PATTERSON, *J. Chem. Soc. London*, t. 109 (1916), pp. 1139-1160; DE MALLEMAN, *J. de Phys.*, [6], t. 4 (1923), p. 18.

⁽³⁾ R. LUCAS, *Ann. de Phys.*, [10], t. 9 (1928), p. 381.

⁽⁴⁾ R. LUCAS et D. BÉQUARD, *C. R.*, t. 189 (1929), p. 1077.

⁽⁵⁾ DARMOIS, *C. R.*, t. 182 (1926), p. 1211; t. 184 (1927), pp. 1239-1478; *Ann. de Phys.*, [10], t. 10 (1928), p. 70; *Soc. franç. de Phys.* (1928); *C. R.*, t. 188 (1929), p. 388.

⁽⁶⁾ DARMOIS et CESSAC, *C. R.*, t. 191 (1930), p. 1053.

peut définir le pouvoir rotatoire et le poids moléculaire du corps dissous ; ces auteurs concluent à l'existence d'une forme monomoléculaire.

Dans le même ordre d'idées nous pouvons citer les travaux de Mlle Liquier ⁽¹⁾ sur les variations du pouvoir rotatoire en fonction du *pH* pour l'asparagine, la nicotine et la quinine.

Relativement aux solutions non ioniques, nous pouvons encore citer les études de K. L. Wolf ⁽²⁾ sur les moments électriques des éthers tartriques. Dans ce travail, Wolf constate des anomalies qu'il interprète par l'hypothèse de structures distinctes dont les proportions varient avec la température. De plus, les mesures des moments électriques des acides tartriques droit, gauche et racémique, l'amènent à rejeter le principe de la libre rotation tout au moins dans ce cas particulier et pour les températures ordinaires ; une grande élévation de la température pouvant amener une limite au delà de laquelle le principe serait valable.

Enfin, dans l'étude faite par Rabinovitch ⁽³⁾ sur les dispersions rotatoires des solutions benzéniques des pinènes α et β , les variations des pouvoirs rotatoires peuvent s'expliquer par l'existence de deux formes dans le cas de la solution de pinène α dans le benzène et de trois formes dans le cas d'une solution benzénique de pinène β .

Nous avons montré précédemment ⁽⁴⁾ l'intérêt qu'il y avait à étudier des substances autres que les acides et éthers tartriques et maliques et à s'adresser, de préférence, à des structures aussi robustes que possible au point de vue chimique et thermique (action des solvants et de la température).

⁽¹⁾ Mlle LIQUIER, *G. R.*, t. 179 (1924), p. 269 ; t. 180 (1925), p. 1917 ; t. 183 (1926), p. 195 ; *Ann. de Phys.*, [10], t. 8 (1927), p. 121.

⁽²⁾ K. L. WOLF, *Trans. Faraday Soc.*, t. 26 (1930), pp. 315, 351 ; *Z. Phys. Chem.*, t. 3 (1929), p. 128 ; *Bodenstein Festband*, (1931), p. 620.

⁽³⁾ RABINOVITCH, *G. R.*, t. 194 (1932), p. 855.

⁽⁴⁾ Voir p. 3.

Dans ce travail, en vue d'établir des relations entre les structures des corps actifs et l'influence des solvants et de la température sur les pouvoirs rotatoires, nous avons étudié les molécules suivantes :

Acide diphenylsuccinique (solvants); acide phenylsuccinique (solvants), éther diméthylque de l'acide phenylsuccinique (solvants et température); acide phenyllactique (solvants) et son éther méthylque (solvants et température); acide benzyllactique (solvants) et son éther méthylque (solvants et température).

Dispositif expérimental et mode opératoire. — Les déterminations de pouvoirs rotatoires ont été effectuées au moyen d'un polarimètre Jobin. Le monochromateur est constitué par un prisme à déviation constante de Broca. Le polarimètre est à prismes de Glazebrook et la pénombre réglable est obtenue par un prisme de Lippich. L'analyseur est solidaire d'un cercle gradué qui permet de faire des lectures directes au $1/100^\circ$ de degré.

Les radiations lumineuses employées ont été les trois raies principales de l'arc au mercure (lampe Cotton) dont les longueurs d'onde sont en Angströms.

doublet jaune (J).	{ 5 791
	{ 5 770
raie verte (V)	5 461
raie indigo (I)	4 358

Dans le cas où les rotations à mesurer sont grandes et correspondent à des dispersions élevées, nous avons interposé, pour les mesures correspondant à la raie indigo, un verre bleu entre la source et le monochromateur de façon à éliminer la lumière parasite.

Nous avons employé suivant les cas des fioles jaugées de 10 cm³ à col étroit de 5 mm. de diamètre ou de 50 cm³ à col étroit de 6 mm. de diamètre. Les volumes indiqués ont été contrôlés avec soin. Les erreurs relatives provenant d'un

écart entre la position du ménisque et le repère sont ainsi de l'ordre de $2/1\,000^{\circ}$ ou de $6/10\,000$ suivant les fioles utilisées.

Les pesées des substances ont été faites à $0,0002$ g. près au moyen d'une balance de Curie.

Pour étudier l'influence des solvants sur les pouvoirs rotatoires nous avons utilisé des cuves polarimétriques à manchon extérieur permettant d'établir une circulation d'eau.

Nous avons eu beaucoup de difficultés à trouver des glaces de fermeture ne présentant pas de biréfringence appréciable. Finalement nous avons remplacé les glaces épaisses, ordinairement employées, par l'ensemble formé d'une lame de verre mince (préalablement examinée avec soin au polarimètre et ne présentant pas de biréfringence appréciable) et d'une glace annulaire épaisse fournissant ainsi l'épaisseur nécessaire au bon appui des lames de fermeture.

Nous avons employé des cuves polarimétriques de 1 dm., $2,2$ dm., 4 dm. de longueur, suivant les cas.

Pour les mesures des pouvoirs rotatoires à des températures supérieures à la température ambiante, nous avons utilisé une petite cuve de verre de $0,1\,972$ dm. de longueur, présentant une tubulure latérale, ce qui permettait de prendre continuellement la température du liquide étudié. Les glaces terminales, constituées par des lames minces de silice, pouvaient subir une élévation importante de température sans qu'apparussent de déformations ni de changements de propriétés optiques. La fermeture étanche était obtenue par application mécanique des fenêtres de silice au moyen de deux lames carrées de laiton présentant un champ central circulaire et reliées entre elles par quatre tiges filetées qui permettaient le serrage au moyen d'écrous (fig. 1). On interposait entre la lame de laiton et la lame mince de silice, un anneau circulaire de verre épais et un anneau de toile d'amiante et l'on s'assurait que la pression ne développait pas de biréfringence des glaces de fermeture.

Les températures supérieures à la température ambiante ont été produites au moyen d'un petit four électrique constitué par un tube de laiton de 23 cm. de long, entouré d'une spirale électrique protégée par de la toile d'amiante. L'ensemble ainsi formé s'adaptait exactement dans l'auge porte-tube. Au centre de la partie supérieure du four ainsi constitué, était ménagée une petite ouverture pour permettre le passage du thermomètre que l'on introduit dans la tubulure latérale de la cuve ; la position de cette dernière se trouve de la sorte bien déterminée. Les longueurs relatives de la cuve (1,972 cm.) et du four (23 cm.) étaient telles que l'on pouvait négliger le refroidissement des extrémités.

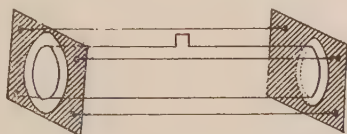


Fig. 1.

Le chauffage était produit par le courant alternatif; ainsi se trouve éliminée la possibilité de développer une rotation magnétique parasite.

Dans toutes les mesures de polarisation rotatoire, nous nous sommes assurés que la rotation de la cuve polarimétrique autour de son axe ne détruisait pas l'égalité d'éclairement établie entre les plages. D'autre part, pour chaque radiation le zéro était pris avec la cuve munie de ses glaces terminales.

Pour les mesures de pouvoir rotatoire du corps pur à différentes températures, nous nous sommes assurés que pour chaque température d'expérience la substance organique n'avait pas subi de décomposition, en vérifiant que pour une température d'expérience inférieure on retrouve bien les rotations correspondantes.

Marge d'erreur permise. — Les radiations lumineuses que nous avons utilisées sont très voisines dans le spectre. Il en résulte que dans le cas d'anomalies de pouvoirs rotatoires, nous ne pourrions que rechercher si la relation d'un mélange binaire est vérifiée, la vérification de l'hypothèse de trois constituants nécessitant des différences plus grandes entre les longueurs d'onde d'observation.

En désignant suivant l'usage par $[\alpha]$ le pouvoir rotatoire spécifique, nous avons la formule :

$$[\alpha] = \frac{\alpha v}{lp}$$

dans laquelle α désigne la rotation du plan de polarisation mesurée expérimentalement, v le volume de la solution, p le poids de substance active, l la longueur de la cuve polarimétrique.

D'après ce que nous avons vu précédemment, dans la détermination d'un pouvoir rotatoire spécifique, les erreurs commises dans la détermination de v , p et l sont négligeables en comparaison des erreurs de lectures.

La règle donnée par Darmois ⁽¹⁾ relativement à un mélange binaire peut s'énoncer de la façon suivante : dans un mélange en proportions variables de deux corps actifs, une courbe de dispersion quelconque divise les ordonnées comprises entre deux courbes fixes dans un rapport constant.

Il en résulte un procédé graphique d'étude très simple. Supposons que le corps étudié soit un mélange de deux constituants (fig. 2). Sur deux parallèles, tracées à une distance quelconque l'une de l'autre, nous porterons les pouvoirs rotatoires spécifiques AP_1 , BP_2 correspondant à deux longueurs d'onde différentes λ et λ' . A chaque mélange de ces deux corps, nous faisons ainsi correspondre une droite AB obtenue en joignant les deux points A et B correspondant à ce mélange et définis précédemment. Toutes les droites rela-

(1) DARMOIS, *Ann. de Chim. et Phys.* [8], t. 22 (1911), p. 247.

tives aux différents mélanges de ces deux corps forment un faisceau concourant.

Ce procédé graphique très commode ne présente pas en général une précision suffisante et dans la plupart des cas nous aurons recours au calcul d'erreur ainsi que l'a indiqué R. Lucas (1).

Si nous considérons deux longueurs d'onde différentes λ et λ' ; si $[\alpha]_1, [\alpha]_2, [\alpha]_3$; $[\alpha']_1, [\alpha']_2, [\alpha']_3$ sont les pouvoirs

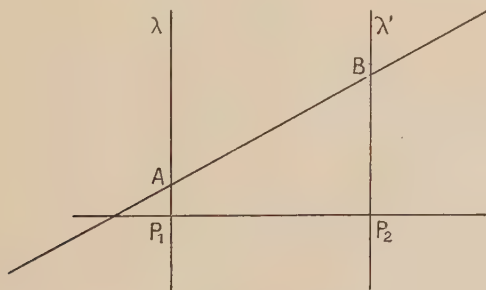


Fig. 2.

rotatoires spécifiques des mélanges 1, 2, 3, la règle de Dar-mois pourra s'exprimer par la relation :

$$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_3}{[\alpha]_2 - [\alpha]_3} = \frac{[\alpha']_1 - [\alpha']_3}{[\alpha']_2 - [\alpha']_3}.$$

Posons :

$$n = \frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_2}{[\alpha]_2 - [\alpha]_3}$$

nous aurons, pour le calcul d'erreur dans le cas de la relation de Dar-mois, en considérant seules les erreurs de lectures sur les rotations :

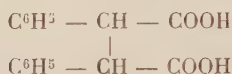
$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{[\alpha]_1([\alpha]_2 - [\alpha]_3) \frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1} + [\alpha]_2([\alpha]_3 - [\alpha]_1) \frac{\Delta \alpha_2}{\alpha_2} + [\alpha]_3([\alpha]_1 - [\alpha]_2) \frac{\Delta \alpha_3}{\alpha_3}}{([\alpha]_1 - [\alpha]_2)([\alpha]_2 - [\alpha]_3)}$$

(1) R. LUCAS, *Ann. de Phys.* [10], t. 9 (1928), p. 381.

Mais dans les calculs d'erreurs il nous faudra aussi chercher la sensibilité de ce critérium à un écart accidentel de l'un quelconque des termes.

Dans le cas d'un plus grand nombre de constituants les calculs d'erreurs se font en utilisant les déterminants ⁽¹⁾.

ETUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ACIDE DIPHÉNYLSUCCINIQUE



Wren et Still ⁽²⁾ donnent les valeurs des pouvoirs rotatoires spécifiques des acides diphénylsucciniques dans quelques solvants organiques et pour la raie D du sodium.

Nous avons effectué nos mesures de polarisation sur l'acide diphénylsuccinique droit que nous avons examiné dans différents solvants. Nous avons opéré en suivant les précautions indiquées précédemment.

Dans ce qui suit, nous désignerons par les lettres J, V, I, les 3 radiations du mercure utilisées qui correspondent aux longueurs d'onde respectives 5 780 Å, 5 461 Å, 4 358 Å; par $[\alpha]$ le pouvoir rotatoire spécifique, α la rotation correspondante mesurée expérimentalement; nous indiquerons également la dispersion ou quotient $\frac{\alpha_I}{\alpha_J}$. v sera le volume en centimètres cubes de la solution, p le poids en grammes de substance active, l la longueur en décimètres de la cuve polarimétrique, t la température en degrés C de la solution examinée.

Les résultats sont résumés dans le tableau I.

⁽¹⁾ R. LUCAS, *Ann. de Phys.* [10], t. 9 (1928), p. 381.

⁽²⁾ WREN et STILL, *J. Chem. Soc. London*, t. 107 (1915), p. 449.

I. — Pouvoirs rotatoires spécifiques de l'acide diphenylsuccinique dans différents solvants.

	Solvants	t° C	ν en cm ³	P en g.	l en dm.	α [α]	J	V	I	α_1/α_f
1.	CH ³ .COOH.	21	10	0,0927	1	α [α]	+ 3,81 + 411°	+ 4,36 + 470°33	+ 7,84 + 845°7	2,06
2.	CH ³ .CO.CH ³	17,5	10	0,088	1	α [α]	+ 3,44 + 390°9	+ 3,96 + 450°	+ 7,17 + 814°7	2,08
3.	(C ² H ⁵) ² O.	19	10	0,0551	1	α [α]	+ 2,11 + 382°9	+ 2,46 + 446°4	+ 4,35 + 783°4	2,06
4.	CH ³ .CH ² OH	20	10	0,08	1	α [α]	+ 3,01 + 376°2	+ 3,47 + 433°7	+ 6,22 + 777°5	2,06
5.	CH ³ OH	20	10	0,0905	1	α [α]	+ 3,32 + 366°85	+ 3,79 + 418°78	+ 6,84 + 755°80	2,06
6.	H.COOH	21	10	0,103	1	α [α]	+ 3,78 + 366°99	+ 4,32 + 419°41	+ 7,75 + 752°4	2,05
7.	HOK aqueuse.	20	10	0,09	1	α [α]	+ 2,61 + 290°	+ 2,98 + 331°11	+ 5,31 + 590°0	2,03
8.	SO ⁴ H ²	18	10	0,101	1	α [α]	+ 2,43 + 240°5	+ 2,78 + 275°2	+ 5,06 + 500°9	2,08

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Avec les valeurs indiquées dans le tableau I, si nous construisons un diagramme de Darmois pour les radiations J ($5\,780\text{ Å}$) et I ($4\,358\text{ Å}$), nous obtenons un faisceau de droites sensiblement concourantes. Mais les dispersions des différentes solutions étant très voisines, la précision du graphique n'est pas suffisante et il est nécessaire de recourir à la vérification numérique de l'hypothèse de deux constituants.

Appliquons la règle relative à un mélange binaire à quelques groupes de trois solutions, nous obtenons le tableau suivant dans lequel la valeur du rapport doit être constante sur une même ligne. Nous supposons que les rotations α sont déterminées à $0^{\circ}05$ près.

n	J	V	I
$\frac{[\alpha]_2 - [\alpha]_6}{[\alpha]_6 - [\alpha]_8}$	$0,189 \pm 0,098$	$0,212 \pm 0,087$	$0,248 \pm 0,052$
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_3}{[\alpha]_3 - [\alpha]_8}$	$0,197 \pm 0,120$	$0,140 \pm 0,096$	$0,195 \pm 0,060$
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_3}{[\alpha]_1 - [\alpha]_5}$	$0,626 \pm 0,325$	$0,463 \pm 0,282$	$0,626 \pm 0,161$
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_7}{[\alpha]_1 - [\alpha]_8}$	$0,710 \pm 0,062$	$0,714 \pm 0,054$	$0,742 \pm 0,016$

Pour chacune des combinaisons envisagées, les écarts sont explicables par des erreurs de mesure; les résultats numériques sont en accord avec l'existence de deux formes actives.

Voyons si l'hypothèse de 2 constituants est encore vérifiée si nous prenons pour $\Delta\alpha$ la valeur $0^{\circ}025$. Dans ces conditions nous obtenons le tableau suivant :

n	J	V	I
$\frac{[\alpha]_2 - [\alpha]_6}{[\alpha]_6 - [\alpha]_8}$	$0,189 \pm 0,049$	$0,212 \pm 0,043$	$0,248 \pm 0,026$
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_3}{[\alpha]_3 - [\alpha]_8}$	$0,197 \pm 0,060$	$0,140 \pm 0,048$	$0,195 \pm 0,030$
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_3}{[\alpha]_1 - [\alpha]_5}$	$0,626 \pm 0,162$	$0,463 \pm 0,141$	$0,626 \pm 0,080$
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_7}{[\alpha]_1 - [\alpha]_8}$	$0,710 \pm 0,031$	$0,714 \pm 0,027$	$0,742 \pm 0,008$

On voit que l'hypothèse précédente est encore acceptable dans ce cas.

Il semble donc que l'on puisse expliquer l'influence des solvants sur l'activité optique de l'acide diphénylsuccinique droit, en supposant que ce produit existe sous deux formes actives différentes dont les proportions relatives sont modifiées suivant les divers solvants envisagés.

On peut remarquer la marge un peu large fournie par le calcul d'erreur. Ceci provient du fait que nous avons mesuré de très petites rotations relativement aux pouvoirs rotatoires spécifiques correspondants. Nous avons été amenés à opérer dans ces conditions en raison de la très faible solubilité de cet acide diphénylsuccinique et de plus à cause de la difficulté de sa préparation.

ETUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ACIDE PHÉNYLSUCCINIQUE ET DE SON ÉTHER DIMÉTHYLIQUE

Les pouvoirs rotatoires spécifiques des acides phénylsucciniques et de leurs éthers méthyliques ont été donnés par Wren et Williams (¹) relativement à la raie D du sodium et pour quelques solvants organiques.



Nous avons étudié l'action de différents solvants sur l'activité optique de l'acide phénylsuccinique droit. Les résultats sont indiqués dans le tableau II.

(¹) H. WREN et H. WILLIAMS. *J. Chem. Soc. London*, t. 109 (1916), p. 572.

II. — Pouvoirs rotatoires spécifiques de l'acide phénylsuccinique droit dans différents solvants.

	Solvants	t°C	v en cm^3	p en g.	l en dm.	α $[\alpha]$	J	V	I	α_l/α_j
1.	$CH_3.CO.C_6H_5$. .	21,5	10	0,367	1	α $[\alpha]$	$\begin{matrix} + & 6,60 \\ + & 179^{\circ}8 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 7,56 \\ + & 203^{\circ}9 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 13,60 \\ + & 370^{\circ}5 \end{matrix}$	2,06
2.	$CH_3.CO.OH$. .	19	10	0,400	1	α $[\alpha]$	$\begin{matrix} + & 6,99 \\ + & 174^{\circ}7 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 8,01 \\ + & 200^{\circ}2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 14,28 \\ + & 357^{\circ}0 \end{matrix}$	2,04
3.	$(C^2H_5)_2O$. .	20	10	0,2214	1	α $[\alpha]$	$\begin{matrix} + & 3,54 \\ + & 159^{\circ}8 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 4,07 \\ + & 183^{\circ}8 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 7,33 \\ + & 331^{\circ}1 \end{matrix}$	2,07
4.	$CH_3.CH^2OH$. .	22	10	0,3144	1	α $[\alpha]$	$\begin{matrix} + & 4,81 \\ + & 152^{\circ}9 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 5,49 \\ + & 174^{\circ}6 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 9,84 \\ + & 312^{\circ}9 \end{matrix}$	2,04
5.	CH^3OH . .	22	10	0,396	1	α $[\alpha]$	$\begin{matrix} + & 5,98 \\ + & 151 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 6,92 \\ + & 174^{\circ}7 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 12,37 \\ + & 31^{\circ}3 \end{matrix}$	2,06
6.	$H.CO.OH$. .	20	10	0,20435	1	α $[\alpha]$	$\begin{matrix} + & 3,04 \\ + & 148^{\circ}7 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 3,48 \\ + & 170^{\circ}2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 6,22 \\ + & 304^{\circ}4 \end{matrix}$	2,04
7.	H^2O . .	20	50	0,320	4	α $[\alpha]$	$\begin{matrix} + & 3,39 \\ + & 132^{\circ}4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 3,93 \\ + & 153^{\circ}5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 7,04 \\ + & 275^{\circ}0 \end{matrix}$	2,07
8.	HOK aqueuse. .	21,5	10	0,4095	1	α $[\alpha]$	$\begin{matrix} + & 3,32 \\ + & 81^{\circ}0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 3,84 \\ + & 93^{\circ}7 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 6,74 \\ + & 164^{\circ}5 \end{matrix}$	2,03
9.	SO^4H^2 . .	21,5	10	0,4185	1	α $[\alpha]$	$\begin{matrix} + & 2,72 \\ + & 64^{\circ}9 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 3,07 \\ + & 73^{\circ}3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & 5,38 \\ + & 128^{\circ}5 \end{matrix}$	1,97

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Si nous construisons un diagramme de Darmois pour les radiations J et I du mercure et pour les différentes solutions de l'acide phénylsuccinique droit, nous obtenons un ensem-

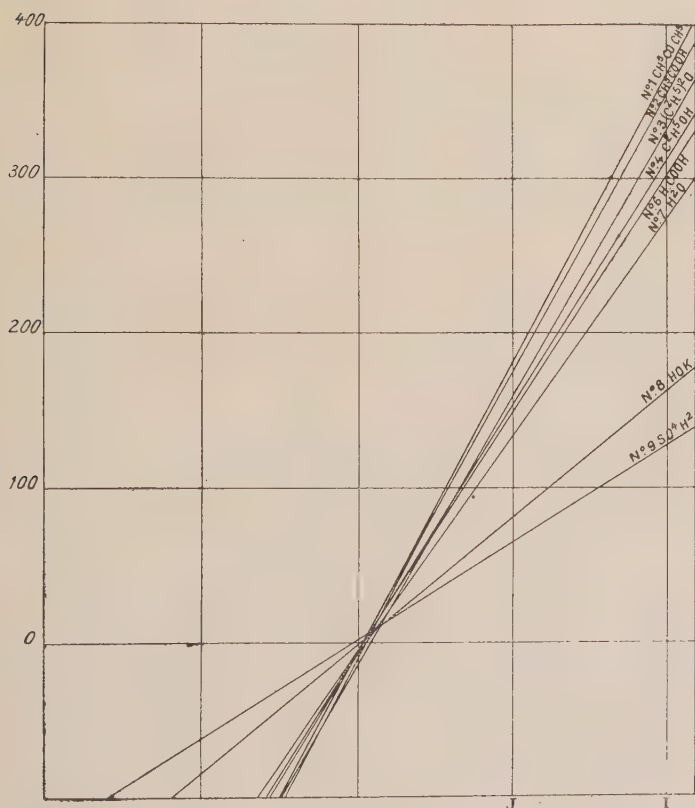


Fig. 3. — Diagramme de l'acide phénylsuccinique droit (solvants).

ble de droites qui ne sont pas éloignées de former un faisceau convergent (fig. 3). Pour plus de précision, effectuons la vérification numérique de l'hypothèse de deux formes. Dans

un grand nombre de cas nous avons vérifié que cette hypothèse d'un mélange binaire était en accord avec les résultats numériques ; nous donnons ici quelques-uns de ces résultats en supposant $\Delta\alpha = 0^{\circ}05$.

$\frac{n}{-}$	$\frac{J}{-}$	$\frac{V}{-}$	$\frac{I}{-}$
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_7}{[\alpha]_7 - [\alpha]_8}$	$0,923 \pm 0,099$	$0,876 \pm 0,047$	$0,863 \pm 0,029$
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_7}{[\alpha]_7 - [\alpha]_9}$	$0,412 \pm 0,020$	$0,395 \pm 0,024$	$0,395 \pm 0,013$
$\frac{[\alpha]_6 - [\alpha]_8}{[\alpha]_6 - [\alpha]_9}$	$0,808 \pm 0,032$	$0,790 \pm 0,028$	$0,796 \pm 0,015$

Voyons si en resserrant la marge d'erreur permise nous obtenons encore une concordance convenable. Pour $\Delta\alpha = 0^{\circ}025$, nous avons le tableau suivant :

$\frac{n}{-}$	$\frac{J}{-}$	$\frac{V}{-}$	$\frac{I}{-}$
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_7}{[\alpha]_7 - [\alpha]_8}$	$0,923 \pm 0,049$	$0,876 \pm 0,024$	$0,863 \pm 0,015$
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_7}{[\alpha]_7 - [\alpha]_9}$	$0,412 \pm 0,010$	$0,395 \pm 0,012$	$0,395 \pm 0,007$
$\frac{[\alpha]_6 - [\alpha]_8}{[\alpha]_6 - [\alpha]_9}$	$0,808 \pm 0,016$	$0,790 \pm 0,014$	$0,796 \pm 0,008$

Nous constatons que l'accord est encore réalisé.

Dans les cas considérés les écarts entre les valeurs des rapports sur une même ligne sont imputables aux erreurs de lecture. Par conséquent on peut expliquer les variations de l'activité optique de l'acide phénylsuccinique droit avec les solvants, par l'hypothèse de deux formes actives.



1. *Pouvoirs rotatoires spécifiques du phénylsuccinate de méthyle droit dans divers solvants.*

Nous avons étudié l'influence des solvants et de la température sur les pouvoirs rotatoires spécifiques du phénylsuccinate de méthyle droit.

En ce qui concerne l'influence des solvants nous avons effectué les mesures suivantes (tableau III) :

Si nous traçons le diagramme relatif aux solutions précédentes pour les raies J et I du mercure, nous n'obtenons que très peu de précision sur la convergence des droites obtenues, les dispersions rotatoires étant trop voisines. Pour discuter les conséquences des hypothèses, il est nécessaire d'avoir recours aux calculs d'erreurs.

Considérons le groupe des solutions dans CS^2 ($n^\circ 1$), C^6H^{12} ($n^\circ 3$), CH_3OH ($n^\circ 11$), et celui formé par les solutions dans CS^2 ($n^\circ 1$), H.COOH ($n^\circ 12$) et C^6H^{12} ($n^\circ 3$), nous obtenons les rapports suivants en prenant $\Delta\alpha = 0,05$.

$\frac{n}{\text{---}}$	$\frac{J}{\text{---}}$	$\frac{V}{\text{---}}$	$\frac{I}{\text{---}}$
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_3}{[\alpha]_1 - [\alpha]_{11}}$	$0,387 \pm 0,034$	$0,378 \pm 0,029$	$0,424 \pm 0,015$
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_3}{[\alpha]_1 - [\alpha]_{12}}$	$0,291 \pm 0,024$	$0,286 \pm 0,021$	$0,331 \pm 0,011$

Dans les deux cas envisagés, on ne peut pas considérer les courbes de dispersion précédentes comme appartenant à un système binaire ; les écarts dépassent la marge d'erreur permise par l'approximation des mesures.

Pour les solutions dans CS^2 , H.COOH et C^6H^{12} , pour lesquelles les écarts entre les valeurs de n sont les plus grands, voyons la sensibilité du critérium. Supposons un écart de lecture accidentel de $0,25$ sur la valeur de α_V relative à la solution dans CS^2 , ce qui correspond à un écart de $2,94$ sur la valeur de $[\alpha]_V$; nous observons encore l'impossibilité de l'existence de deux formes en effectuant le même contrôle que précédemment.

III. — Pouvoirs rotatoires spécifiques du phénylsuccinate de méthyle droit
dans différents solvants.

	Solvants	t°C	ν en cm ³	p en g.	l en dm.	α [α]	J	V	I	α_1/α_1
1.	CS ²	20	10	0,8484	1	α [α]	+ 15,87 + 187°05	+ 18,25 + 215°11	+ 33,30 + 392°50	2,00
2.	CCl ⁴	20	10	0,49775	1	α [α]	+ 8,70 + 174°79	+ 10 + 200°90	+ 18,07 + 363°03	2,08
3.	C ⁶ H ¹²	18,5	10	0,565	1	α [α]	+ 9,49 + 167°9	+ 10,93 + 163°4	+ 19,53 + 345°6	2,05
4.	C ⁶ H ⁶	20	10	0,4805	1	α [α]	+ 7,91 + 164°6	+ 9,15 + 190°4	+ 16,49 + 343°1	2,08
5.	CBr ³ .CH ² Br . .	19,5	10	0,2237	1	α [α]	+ 3,62 + 161°8	+ 4,15 + 185°5	+ 7,53 + 336°6	2,08
6.	Br-CH ² .CH ² Br . .	19	10	0,485	1	α [α]	+ 7,48 + 154°2	+ 8,60 + 177°3	+ 15,51 + 319°7	2,07

8.	CH ³ .CO.CH ³ . .	19	10	0,457	I	α [α]	+ 6,66 + 145°7	+ 7,72 + 168°9	+ 13,88 + 303°7	2,08
9.	CH ³ .COOH. . .	20	10	0,6345	I	α [α]	+ 9,29 + 146°4	+ 10,64 + 167°6	+ 19,16 + 301°9	2,06
10.	C ² H ⁵ OH. . . .	19	10	0,472	I	α [α]	+ 6,71 + 142°1	+ 7,73 + 163°7	+ 13,83 + 293°0	2,06
11.	CH ³ OH	19	10	0,4481	I	α [α]	+ 6,17 + 137°6	+ 7,07 + 157°7	+ 12,64 + 282°0	2,04
12.	H.COOH	20	10	0,5785	I	α [α]	+ 7,02 + 121°30	+ 8,07 + 139°4	+ 14,52 + 250°9	2,07
13.	SO ³ H ² (1) . . .	20	10	0,559	I	α [α]	+ 2,76 + 49°0	+ 3,21 + 57°(2)		

(1) La solution dans l'acide sulfurique s'étant colorée par un début de décomposition, il nous a été impossible de faire la lecture pour la raie indigo.

(2) Signalons que dans la publication faite aux *Comptes Rendus* [R. Lucas et D. Biquard, t. 194, p. 1865 (1932)], par suite d'une erreur de calcul, les valeurs des pouvoirs rotatoires spécifiques qui ont été données pour cette solution ne sont pas justes. Les valeurs publiées antérieurement étaient : $[\alpha]_D = 60^\circ$ $[\alpha]_V = 69^\circ$.

2. *Pouvoirs rotatoires spécifiques du phénylsuccinate de méthyle à différentes températures.*

Nous avons mesuré les pouvoirs rotatoires spécifiques du phénylsuccinate de méthyle droit soumis à des températures variant de 21° C. à 174° C. Nous avons utilisé le dispositif expérimental décrit précédemment et nous avons opéré en observant les précautions également citées.

IV. — *Pouvoirs rotatoires spécifiques du phénylsuccinate de méthyle à diverses températures.*

Tempé- ra- tures	Densités		J	V	I	α_1/α_J
21° C	1,169	α [α]	+ 36,23 + 157°2	+ 41,60 + 180°5	+ 75,06 + 325°6	2,07
51° C	1,142	α [α]	+ 32,36 + 143°7	+ 37,11 + 164°8	+ 66,90 + 297°1	2,07
78° C	1,117	α [α]	+ 29,44 + 133°6	+ 33,80 + 153°4	+ 60,82 + 276°1	2,06
98° C	1,097	α [α]	+ 27,33 + 126°4	+ 31,41 + 145°2	+ 56,48 + 261°1	2,06
121° C	1,075	α [α]	+ 25,05 + 118°2	+ 28,72 + 135°5	+ 51,35 + 242°2	2,05
137° C	1,059	α [α]	+ 23,70 + 113°5	+ 27,19 + 130°2	+ 48,85 + 234°	2,06
155° C	1,043	α [α]	+ 22,23 + 108°1	+ 25,48 + 123°9	+ 46,02 + 223°7	2,07
174° C	1,025	α [α]	+ 20,67 + 102°	+ 23,69 + 117°		

La densité d du produit pur a été déterminée pour chacune des températures utilisées lors des mesures optiques. Nous donnons dans le tableau suivant les résultats des différentes mesures effectuées ; la longueur de la cuve employée est $l = 0,1972$ dm.

A la température 174°C. , le produit est légèrement coloré et on ne peut pas faire de lecture précise pour la raie indigo. On a vérifié qu'il n'y a pas eu, toutefois, de décomposition, car en redescendant l'échelle des températures, on retrouve pour les raies J et V les mêmes valeurs des pouvoirs rotatoires que celles précédemment observées ⁽¹⁾.

Avec les valeurs obtenues construisons un diagramme de Darmais pour les raies J et I du mercure (fig. 4). Comme dans les cas précédemment étudiés, le graphique fournit un faisceau de droites sensiblement concourantes mais la précision est insuffisante et il est nécessaire d'effectuer la vérification numérique.

Considérons les droites de dispersion correspondant aux températures 21°C. , 121°C. , 155°C. En appliquant la règle relative à un mélange binaire, nous obtenons en prenant $\Delta\alpha = 0^{\circ}05$:

n	J	V	I
$\frac{[\alpha]_{21} - [\alpha]_{121}}{[\alpha]_{21} - [\alpha]_{155}}$	$0,794 \pm 0,0096$	$0,795 \pm 0,0084$	$0,818 \pm 0,0046$

Les écarts observés entre les valeurs de n ne peuvent être expliqués par les erreurs de mesure. Ce cas d'impossibilité suffit à faire rejeter l'hypothèse d'un mélange binaire.

L'influence des solvants et de la température sur l'activité optique du phénylsuccinate de méthyle n'est pas explicable

⁽¹⁾ Par suite d'une erreur dans la mesure de la longueur de la cuve polarimétrique, les valeurs des pouvoirs rotatoires spécifiques du phénylsuccinate de méthyle avec la température qui ont été publiées aux *Comptes-Rendus* [R. LUCAS et D. BIGNARD, t. 194 (1932), p. 1805], se sont trouvées entachées d'une erreur, les dispersions restant correctes.

par l'hypothèse de l'existence de deux formes actives différentes. Il faudrait rechercher si l'hypothèse d'un mélange ternaire serait acceptable ; nous avons vu précédemment que

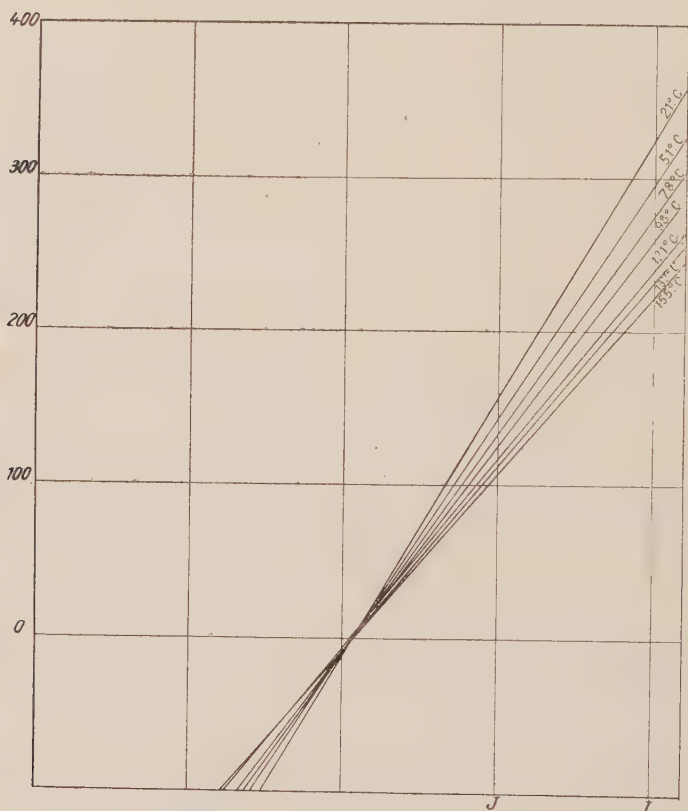


Fig. 4. — Phénylsuccinate de méthyle droit (températures).

les radiations lumineuses utilisées dans nos mesures sont de longueurs d'onde trop voisines pour que ce calcul ait, dans ces conditions, une valeur décisive.

Nous pouvons faire ici un rapprochement avec les acides et éthers tartriques. En effet les propriétés des solutions

aqueuses d'acide tartrique sont explicables par l'hypothèse de l'existence de deux formes, tandis que pour le cas des éthers tartriques il est nécessaire d'invoquer trois formes. De même ici nous avons vu qu'on ne pouvait expliquer les propriétés du phénylsuccinate de méthyle par l'hypothèse de deux formes, cette hypothèse étant satisfaisante dans le cas des solutions d'acide phénylsuccinique.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ACIDE PHÉNYLLACTIQUE ET DE SON ÉTHER MÉTHYLIQUE

Les pouvoirs rotatoires spécifiques des acides ⁽¹⁾ et éthers ⁽²⁾ phényllactiques ont été étudiés dans quelques solvants organiques et pour la raie D du sodium.

A. — ACIDE PHÉNYLLACTIQUE $C^6H^5.CH^2.CHOH.COOH$

L'influence des solvants a été étudiée sur l'acide phényllactique droit. Les résultats sont résumés dans le tableau V.

Un abaissement de la température n'amène pas, dans le cas de la solution dans l'alcool éthylique (nos 10 et 11), une variation sensible des pouvoirs rotatoires spécifiques.

Nous voyons par ces valeurs numériques que les solutions dans les alcools méthylique et éthylique présentent une dispersion rotatoire notablement inférieure à celle requise par la loi de Biot $\alpha = A/\lambda^2$. Ceci est généralement l'indice de l'existence d'une forme de signe contraire. Dans la plupart des cas, en effet, la formule de Drude à un seul terme $\alpha = A/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$ représente assez bien les pouvoirs rotatoires spécifiques dans le spectre visible et la dispersion est alors supérieure ou égale à celle de la loi de Biot.

⁽¹⁾ M. WREN et WRIGHT, *J. Chem. Soc. London*, t. **119** (1921), p. 800.

⁽²⁾ MC. KENZIE et BARROW, *J. Chem. Soc. London*, t. **99** (1911), p. 1910; MC. KENZIE et MARTIN, *J. Chem. Soc. London*, t. **103** (1913), p. 112.

V. — Pouvoirs rotatoires spécifiques de l'acide phényllactique droit dans différents solvants.

	Solvants	t° C	v en cm^3	p en g.	l en dm.		J	V	I	α_1/α_2
1.	HOK aqueuse.	18	10	0,585	2,2	α [α]	+ 6,33 + 19°18	+ 7,20 + 55°94	+ 12,24 + 95°10	1,93
2.	CHCl_3	18	50	0,32475	4	α [α]	+ 0,85 + 32°7	+ 0,97 + 37°3	+ 1,55 + 59°6	1,82
3.	$\text{CH}_3 \text{ CO}^2\text{C}^2\text{H}^1$	18	10	0,539	2,2	α [α]	+ 3,61 + 9°44	+ 4,11 + 34°66	+ 6,49 + 54°73	1,79
4.	$\text{CH}_3 \text{ CO} \cdot \text{CH}^3$	17,5	10	0,900	2,2	α [α]	+ 5,63 + 28°43	+ 6,39 + 20°27	+ 10,30 + 52°	1,83
5.	$\text{H} \cdot \text{COOH}$	18	10	0,4965	2,2	α [α]	+ 2,70 + 24°71	+ 3,04 + 7°83	+ 4,72 + 43°21	1,74
6.	$(\text{C}^2\text{H}^3)_2\text{O}$	17,5	20	1,6995	2,2	α [α]	+ 4,53 + 24°23	+ 5,10 + 27°8	+ 7,46 + 42°58	1,75
7.	H^2O	18	50	0,9905	4	α [α]	+ 1,85 + 23°35	+ 2,09 + 26°38	+ 3,31 + 41°77	1,79
8.	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	18	10	0,5095	2,2	α [α]	+ 2,60 + 23°19	+ 2,93 + 26°13	+ 4,55 + 40°59	1,75
9.	CH^3OH	18	10	0,8065	2,2	α [α]	+ 3,36 + 18°9,3	+ 3,80 + 21°41	+ 5,83 + 32°85	1,73
10.	$\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3\text{OH}$	17,5	10	0,9135	2,2	α [α]	+ 3,77 + 18°7,5	+ 4,23 + 21°04	+ 6,51 + 32°39	1,72
11.	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}^2\text{OH}$	9,5	50	2,302	4	α [α]	+ 3,50 + 19°	+ 3,63 + 21°34	+ 6,02 + 32°68	1,72

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Si nous construisons un diagramme de Darbois pour les radiations J et I du mercure (fig. 5) nous n'observons pas

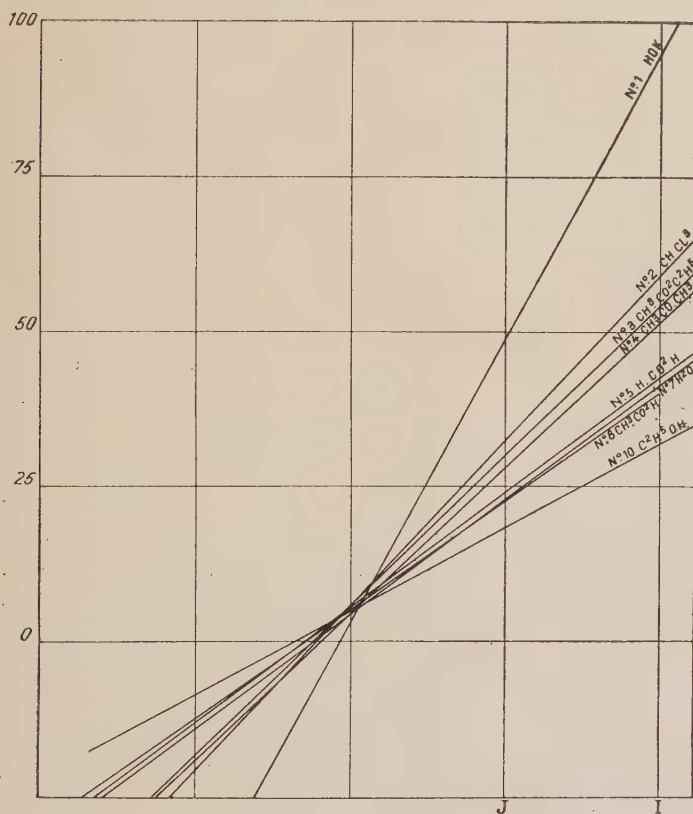


Fig. 5. — Diagramme de l'acide phényllactique droit (solvants).

une convergence nette des droites obtenues ; il est nécessaire d'effectuer la vérification numérique.

Appliquons la règle d'un mélange binaire dans le cas des solutions dans la potasse (n° 1), CH³.COOH (n° 8),

$\text{CH}^3.\text{CH}^2\text{OH}$ ($n^\circ 10$) et en supposant que les rotations sont connues à 0°05 près :

$\frac{n}{\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_8}{[\alpha]_8 - [\alpha]_{10}}}$	$\frac{J}{-}$	$\frac{V}{-}$	$\frac{I}{-}$
	$1,915 \pm 0,239$	$5,950 \pm 0,997$	$6,66 \pm 0,666$

Nous observons ici une variation de la valeur de n qui sort très nettement de la marge d'erreur permise. En effet, même un écart accidentel de 1°24 sur la valeur α_1 relative à la solution dans la potasse, ce qui correspond à un écart de 9°63 sur $[\alpha]_1$, n'amène pas la possibilité d'une concordance numérique dans l'hypothèse de deux formes. Il en est de même pour un écart accidentel de 1°03 sur la valeur de α_J relative à la solution dans l'alcool éthylique, ce qui entraîne un écart de plus de 5° sur la valeur de $[\alpha]_J$.

Nous sommes donc amenés à rejeter l'hypothèse d'un mélange binaire pour expliquer l'action des solvants sur l'activité optique de l'acide phényllactique.

D'autre part, dans tous les cas où nous avons effectué le calcul d'erreur pour des groupes de trois solvants ne comprenant pas la potasse, les résultats se sont trouvés en accord avec une explication basée sur l'hypothèse de deux formes.

Par conséquent, seulement dans le cas où parmi les solvants envisagés figure la potasse aqueuse (qui peut être susceptible de faire intervenir l'existence d'ions en solution), nous pouvons rejeter l'hypothèse d'un mélange binaire pour expliquer l'action des solvants sur l'activité optique de l'acide phényllactique, cette hypothèse de deux formes restant valable dans les autres cas.

Par suite des dispersions anormales des solutions dans les alcools méthylique et éthylique, il nous paraît vraisemblable d'admettre l'existence d'une forme gauche (en équilibre) de cet acide dextrogyre. Cette hypothèse sera d'ailleurs renforcée, dans la suite, par l'étude de l'éther méthylique correspondant.

VI. — Pouvoirs rotatoires spécifiques de l'éther méthylique de l'acide phényllactique droit dans différents solvants.

	Solvants	t° C	ν en cm^3	p en g.	l en dm.	α [α]	J	V	I	α_1/α_J
1.	CS_2	16,2	10	1,3555	2,2	α [α]	+ 5,53 + 18,54	+ 6,23 + 20,89	+ 9,78 + 32,79	1,77
2.	$\text{CH}_3\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.	16,2	10	1,3865	2,2	α [α]	+ 3,31 + 10,85	+ 3,65 + 11,96	+ 4,91 + 16,09	1,48
3.	C^6H^6	16,4	10	1,0235	2,2	α [α]	+ 2,24 + 9,94	+ 2,44 + 10,83	+ 3,10 + 13,76	1,38
4.	$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}^3$. .	16,3	10	1,382	2,2	α [α]	+ 2,15 + 7,07	+ 2,37 + 7,79	+ 2,93 + 9,63	1,36
5.	CHCl^3	16,4	10	1,4655	2,2	α [α]	+ 1,98 + 6,14	+ 2,12 + 6,57	+ 1,98 + 6,14	1
6.	H COOH	16,4	10	1,0875	2,2	α [α]	+ 1,18 + 4,9	+ 1,24 + 5,2	+ 0,98 + 4,1	0,84
7.	$\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}^2\text{OH}$. .	16,4	10	1,511	2,2	α [α]	+ 1,44 + 4,33	+ 1,52 + 4,57	+ 1,25 + 3,76	0,87
8.	CCl^4	16,4	10	0,839	2,2	α [α]	+ 0,69 + 3,7	+ 0,69 + 3,7	+ 0,13 + 0,7	0,19
9.	$(\text{C}^6\text{H}^5)_2\text{O}$	16,4	10	2,8327	2,2	α [α]	+ 1,73 + 2,8	+ 1,73 + 2,8	+ 0,17 + 0,3	0,1
10.	CH_3COOH	16,4	10	1,141	2,2	α [α]	— 0,15 — 0,6	— 0,28 — 1,1	— 1,68 — 6,7	12
11.	CH^3OH	16,4	10	2,1365	2,2	α [α]	— 1,55 — 3,3	— 1,94 — 4,1	— 5,30 — 11,3	3,41
12.	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}^2\text{OH}$. .	16,3	10	2,101	2,2	α [α]	— 2,43 — 5,25	— 2,92 — 6,31	— 6,96 — 15,65	2,86

B. — PHÉNYLLACTATE DE MÉTHYLE

1. *Pouvoirs rotatoires spécifiques du phényllactate de méthyle droit dans divers solvants.*

Nous avons mesuré les pouvoirs rotatoires spécifiques de l'éther méthylique de l'acide phényllactique droit dans différents solvants, l'influence de la température ayant été étudiée sur l'inverse optique. Les résultats relatifs à l'action des solvants sont résumés dans le tableau VI.

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les variations des pouvoirs rotatoires spécifiques et de la dispersion sous l'influence des solvants sont particulièrement importantes. Dans la majorité des solvants, nous observons une dispersion de beaucoup inférieure à la valeur exigée par la loi de Biot. De plus nous remarquons un changement de signe pour les trois derniers solvants, ce qui implique nécessairement que cet éther dextrogyre renferme une forme gauche en équilibre.

Nous avons vérifié qu'en solution diluée dans le benzène (solvant dans lequel la dispersion avait la valeur anormale 1,38) la cryoscopie du phényllactate de méthyle actif était normale :

Valeurs observées pour le poids moléculaire : 191 et 180.

Valeur théorique : 180.

ce qui conduit à rejeter l'hypothèse de polymères.

Avec les valeurs précédentes des pouvoirs rotatoires, construisons un graphique de Darmais pour les raies J et I du mercure. Nous obtenons un diagramme qui nous permet nettement de rejeter l'hypothèse d'un mélange binaire (fig. 6).

En effet, pour les solutions dans CS^2 (n^0 1), CHCl^3 (n^0 5), CH^3OH (n^0 11) et CS^2 (n^0 1), C^6H^6 (n^0 3), $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ (n^0 12), le

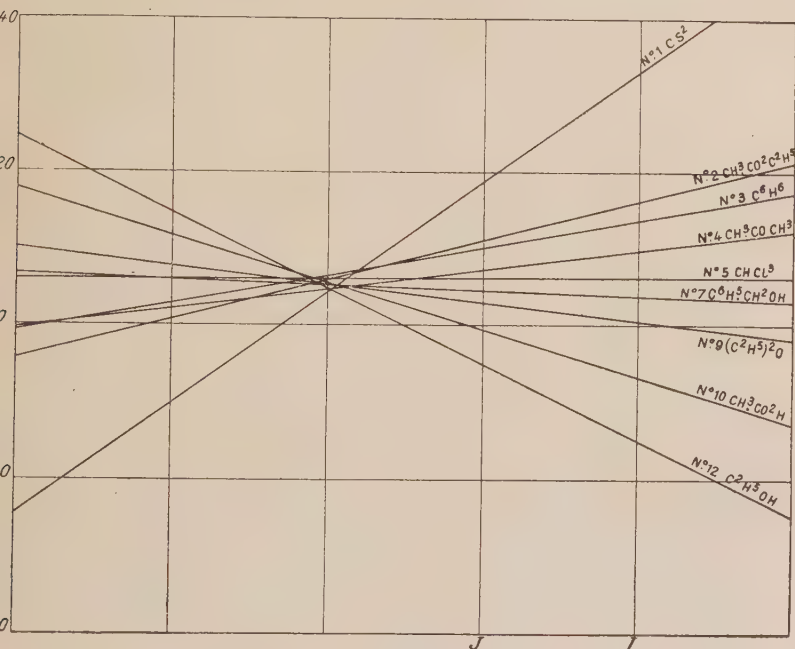


Fig. 6. — Phényllactate de méthyle droit (solvants).

calcul numérique nous donne les résultats suivants en supposant les rotations α connues à 0°05 près :

n	J	V	I
$[\alpha]_1 - [\alpha]_5$	$1,314 \pm 0,071$	$1,345 \pm 0,063$	$1,528 \pm 0,041$
$[\alpha]_5 - [\alpha]_{11}$			
$[\alpha]_1 - [\alpha]_5$	$0,568 \pm 0,013$	$0,573 \pm 0,012$	$0,605 \pm 0,007$
$[\alpha]_1 - [\alpha]_{11}$			
$[\alpha]_1 - [\alpha]_3$	$0,362 \pm 0,015$	$0,370 \pm 0,013$	$0,398 \pm 0,008$
$[\alpha]_1 - [\alpha]_{12}$			

On voit que les écarts, existant entre les différentes valeurs de n sur une même ligne, dépassent la marge d'erreur permise par l'approximation des mesures.

Dans le premier cas (solutions n^{os} 1, 5, 11) supposons même un écart accidentel de 0^o98 sur la valeur α_j relative à la solution dans CHCl_3 (n^o 5), ce qui correspond à un écart de 3^o04 sur $[\alpha]_j$; dans ce cas, le calcul numérique indique encore le rejet de l'hypothèse d'un mélange binaire.

Les faits ne sont donc pas explicables par la seule coexistence de deux formes actives. Toutefois, d'après les mesures précédentes, nous savons qu'il faut considérer une forme droite et une forme gauche en équilibre avec d'autres constituants dont le nombre est à déterminer; et, d'après les observations cryoscopiques normales, nous sommes autorisés à regarder la transformation présente comme monomoléculaire.

La détermination du nombre de formes à invoquer, pour expliquer l'action des solvants sur l'activité optique du phényllactate de méthyle droit, exigerait des mesures correspondantes à des radiations de longueur d'onde très différentes; en particulier, il serait indiqué d'opérer dans l'ultra-violet.

2. *Pouvoirs rotatoires spécifiques du phényllactate de méthyle gauche à différentes températures.*

L'étude de l'influence de la température a été faite sur l'éther méthylique de l'acide phényllactique gauche à l'état pur.

Le phényllactate de méthyle actif est un solide de P. F. 48^o5 C.; nous sommes arrivés à l'obtenir à l'état surfondu et nous avons mesuré son pouvoir rotatoire, en l'absence de solvant, pour deux températures inférieures à celle de son point de fusion.

Pour réaliser l'échelle des températures expérimentales

nous avons suivi la technique et observé les précautions indiquées précédemment. Nous avons ainsi noté que le chauffage du phényllactate à 136° C. n'amenait aucune décomposition, tandis qu'après avoir été chauffé à 188° C. on n'observait plus, en redescendant l'échelle des températures, les mêmes valeurs des pouvoirs rotatoires mesurés préalablement.

VII. — Pouvoirs rotatoires spécifiques du phényllactate de méthyle gauche à diverses températures.

Tempé- ra- tures	Densités		J	V	I	α_t/α_s
23° C	1,14 sursufusion	α [α]	— 0,93 — 4° 1	— 0,94 — 4° 2	— 0,64 — 2° 8	0,68
45° C	1,12 sursufusion	α [α]	— 0,97 — 4° 39	— 1,02 — 4° 62	— 0,79 — 3° 58	0,81
73° C	1,092	α [α]	— 1,06 — 4° 92	— 1,13 — 5° 25	— 1,05 — 4° 88	0,99
89° C	1,076	α [α]	— 1,10 — 5° 18	— 1,18 — 5° 56	— 1,17 — 5° 51	1,06
115° C	1,051	α [α]	— 1,13 — 5° 45	— 1,21 — 5° 84	— 1,25 — 6° 03	1,11
136° C	1,035	α [α]	— 1,17 — 5° 74	— 1,26 — 6° 18	— 1,36 — 6° 67	1,16

La densité du phényllactate de méthyle gauche a été déterminée pour chacune des températures utilisées lors des mesures optiques (1).

(1) Les densités correspondant aux températures de surfusion ont été déduites par extrapolation.

Nous donnons dans le tableau VII les différentes valeurs des pouvoirs rotatoires obtenues pour des températures variant de 23° C. à 136° C., le produit actif considéré étant resté identique à lui-même après avoir été soumis à ces différentes températures.

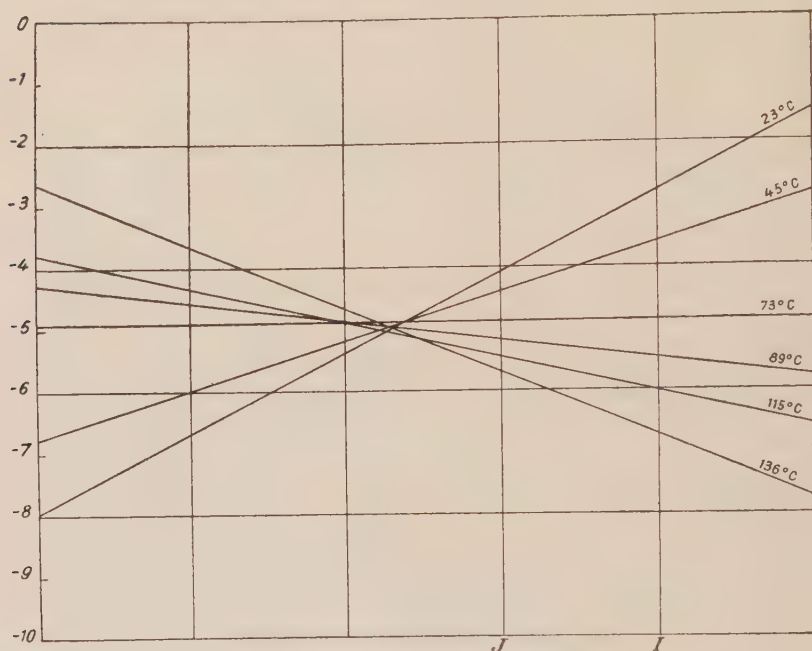


Fig. 7. — Phényllactate de méthyle gauche (températures).

La cuve polarimétrique employée a une longueur $l = 0,1972$ dm.

Pour toutes les températures envisagées, le phényllactate de méthyle gauche présente une dispersion de beaucoup inférieure à celle exigée par la loi de Biot $\alpha = A/\lambda^2$, ce qui est généralement l'indice de l'existence d'une forme de signe contraire. En effet, comme nous l'avons fait remarquer au

sujet de l'acide phényllactique ⁽¹⁾, la représentation des $[\alpha]$ par la formule de Drude à un seul terme $\alpha = A/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$ est assez satisfaisante dans le spectre visible et la dispersion est alors supérieure ou égale à celle de la loi de Biot.

On voit d'après le tableau que la dispersion et les pouvoirs rotatoires croissent avec la température.

Si nous construisons d'après les valeurs précédentes un diagramme de Darmois pour les raies J et I du mercure, nous observons un faisceau de droites parfaitement concourantes (fig. 7). La vérification numérique confirme ce fait ; nous obtenons le tableau suivant en supposant $\Delta\alpha = 0^005$.

n	J	V	I
$[\alpha]_{136} - [\alpha]_{73}$	$0,50 \pm 0,286$	$0,470 \pm 0,238$	$0,463 \pm 0,120$
$[\alpha]_{136} - [\alpha]_{23}$			
$[\alpha]_{89} - [\alpha]_{45}$	$0,585 \pm 0,350$	$0,603 \pm 0,314$	$0,625 \pm 0,152$
$[\alpha]_{136} - [\alpha]_{45}$			
$[\alpha]_{115} - [\alpha]_{73}$	$0,393 \pm 0,345$	$0,360 \pm 0,285$	$0,356 \pm 0,135$
$[\alpha]_{115} - [\alpha]_{23}$			

Supposons maintenant que $\Delta\alpha = 0^0025$ nous aurons :

n	J	V	I
$[\alpha]_{136} - [\alpha]_{73}$	$0,500 \pm 0,143$	$0,470 \pm 0,119$	$0,463 \pm 0,060$
$[\alpha]_{136} - [\alpha]_{23}$			
$[\alpha]_{89} - [\alpha]_{45}$	$0,585 \pm 0,175$	$0,603 \pm 0,157$	$0,625 \pm 0,076$
$[\alpha]_{136} - [\alpha]_{45}$			
$[\alpha]_{115} - [\alpha]_{73}$	$0,393 \pm 0,172$	$0,360 \pm 0,142$	$0,356 \pm 0,067$
$[\alpha]_{115} - [\alpha]_{23}$			

L'hypothèse de deux constituants se trouve encore vérifiée pour :

$$\Delta\alpha = 0^0025.$$

Les écarts observés sont imputables aux erreurs de lecture ; par conséquent nous pouvons expliquer les variations des pouvoirs rotatoires par l'existence de deux formes actives en équilibre.

(1) Voir p. 31.

Les rotations mesurées étant très faibles les erreurs relatives $\frac{\Delta n}{n}$ sont considérables. Il aurait été préférable de faire les pointés en utilisant un tube polarimétrique plus long, mais cela aurait nécessité de plus grandes quantités de substance et la préparation de cet éther est assez laborieuse.

Nous avons vu que, pour les températures étudiées, les dispersions rotatoires du phényllactate de méthyle gauche sont très inférieures à la valeur requise par la loi de Biot et que ces dispersions décroissent avec la température ; ceci serait attribuable à l'existence d'une forme droite, en équilibre, de cet éther lévogyre. Ce fait est d'ailleurs confirmé par le changement de signe de l'activité optique du phényllactate de méthyle droit observé précédemment dans certains solvants.

En résumé, nous pouvons expliquer les anomalies dues à l'action de la température sur le phényllactate de méthyle gauche par l'existence d'un équilibre monomoléculaire entre deux formes actives différentes de cet éther, l'une gauche, l'autre droite ; les températures élevées déplaçant l'équilibre dans le sens d'une plus grande proportion de forme gauche et inversement l'existence de la forme droite étant favorisée par les températures basses.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU BENZYLACTATE DE MÉTHYLE ET DE L'ACIDE BENZYLACTIQUE

Knoop et Kertess ⁽¹⁾, qui ont obtenu l'acide benzyllactique actif au cours de recherches physiologiques, donnent son pouvoir rotatoire spécifique pour la raie D du sodium et en solution dans la soude ⁽²⁾.

⁽¹⁾ KNOOP et KERTESS, *Z. physiol. Chem.*, t. **71**, pp. 252-265 [*Chem. Zentralbl.* t. **1** (1911), p. 1524].

⁽²⁾ Voir p. 95 ⁽¹⁾.

A. — BENZYLACTATE DE MÉTHYLE

1. *Pouvoirs rotatoires spécifiques du benzylactate de méthyle gauche dans divers solvants.*

Nous avons examiné les pouvoirs rotatoires du benzylactate de méthyle gauche sous l'influence des solvants et de la température. Les résultats relatifs à l'action des solvants sont résumés dans le tableau VIII.

Nous notons un changement de signe et une dispersion nettement anormale dans le cas de la solution dans la potasse alcoolique, ce qui permet de supposer l'existence d'une forme droite, en équilibre, de cet éther lévogyre. On ne peut pas attribuer ce changement de signe au fait d'une saponification de l'éther par la solution de potasse. En effet l'espace de temps correspondant au contact (environ 1/2 heure) est trop court pour que l'on ait pu obtenir une saponification appréciable.

Construisons un diagramme de Darmois, au moyen des valeurs numériques précédentes et pour les raies J et I du mercure. Nous obtenons un faisceau de courbes dont la convergence n'est pas très nette (fig. 8). Il est nécessaire d'effectuer la vérification numérique. Nous supposerons comme précédemment que les lectures sont faites à 0°05 près. Nous obtenons ainsi le tableau suivant :

$\frac{n}{-}$	$\frac{J}{-}$	$\frac{V}{-}$	$\frac{I}{-}$
$\frac{[\alpha]_2 - [\alpha]_{10}}{[\alpha]_2 - [\alpha]_{14}}$	0,695 $\pm$ 0,044	0,701 $\pm$ 0,038	0,699 $\pm$ 0,021
$\frac{[\alpha]_3 - [\alpha]_{12}}{[\alpha]_1 - [\alpha]_{12}}$	0,814 $\pm$ 0,037	0,822 $\pm$ 0,032	0,849 $\pm$ 0,017
$\frac{[\alpha]_{15} - [\alpha]_{12}}{[\alpha]_{15} - [\alpha]_5}$	0,621 $\pm$ 0,020	0,616 $\pm$ 0,017	0,592 $\pm$ 0,009

Dans le cas des courbes de dispersion correspondant aux solutions dans la potasse (n^0 15), $\text{CH}^3.\text{CH}^2\text{OH}$ (n^0 12) et

VIII. — Pouvoirs rotatoires spécifiques du benzyl lactate de méthyle gauche dans différents solvants.

	Solvants	t° C.	ν en cm^3	p en g.	l en dm.	α [α]	J	V	l	$\alpha_1' \alpha_2$
1.	CHCl^3	16,2	10	0,66675	2,2	α [α]	— 4,83 — 32°93	— 5,61 — 38°24	— 10,81 — 73°70	2,23
2	BrCH^3 . CH^2Br . .	16,2	10	0,60775	2,2	α [α]	— 3,95 — 29°54	— 4,60 — 34°40	— 9,03 — 67°53	2,29
3.	CCl^4	16,2	10	0,590	2,2	α [α]	— 3,80 — 29°27	— 4,44 — 34°20	— 8,75 — 67°41	2,30
4.	$\text{H}.\text{COOH}$	16,2	10	0,5055	2,2	α [α]	— 3,16 — 28°41	— 3,66 — 32°91	— 6,94 — 62°40	2,20
5.	C^6H^{12}	16,1	10	0,590	2,2	α [α]	— 3,23 — 24°88	— 3,79 — 29°20	— 7,62 — 58°70	2,35
6.	C^6H^6	16,1	10	0,45075	2,2	α [α]	— 2,43 — 24°50	— 2,85 — 28°73	— 5,73 — 57°78	2,36

8.	CS_2	16,2	10	0,549	2,2	α [α]	— 2,09 — 17°30	— 2,47 — 20°45	— 5,17 — 42°80	2,47
9.	CH_3OH	16,3	10	0,762	2,2	α [α]	— 2,88 — 17°18	— 3,36 — 20°04	— 6,68 — 39°85	2,32
10.	$\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{CH}^2\text{OH}$	16,3	10	0,565	2,2	α [α]	— 2,04 — 16°41	— 2,38 — 19°14	— 4,88 — 39°26	2,39
11.	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^5$	16,0	10	0,5145	2,2	α [α]	— 1,53 — 13°52	— 1,80 — 15°90	— 3,85 — 34°01	2,52
12.	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}^2\text{OH}$	16,0	10	0,7835	2,2	α [α]	— 2,30 — 13°34	— 2,71 — 15°72	— 5,55 — 32°20	2,41
13.	$(\text{CH}^5)_2\text{O}$	16,3	10	0,5775	2,2	α [α]	— 1,53 — 12°04	— 1,82 — 14°32	— 3,97 — 31°25	2,59
14.	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}^3$	16,2	10	0,5041	2,2	α [α]	— 1,18 — 10°64	— 1,40 — 12°62	— 3 — 27°05	2,54
15.	HOK alcoolique	16,9	10	1,300	2,2	α [α]	+ 1,57 + 5°49	+ 1,68 + 5°87	+ 1,74 + 6°08	1,11

C^6H^{12} (n° 5), les écarts observés entre les valeurs de n ne sortent que très légèrement de la marge d'erreur permise par l'approximation des lectures. Il suffit d'un écart accidentel

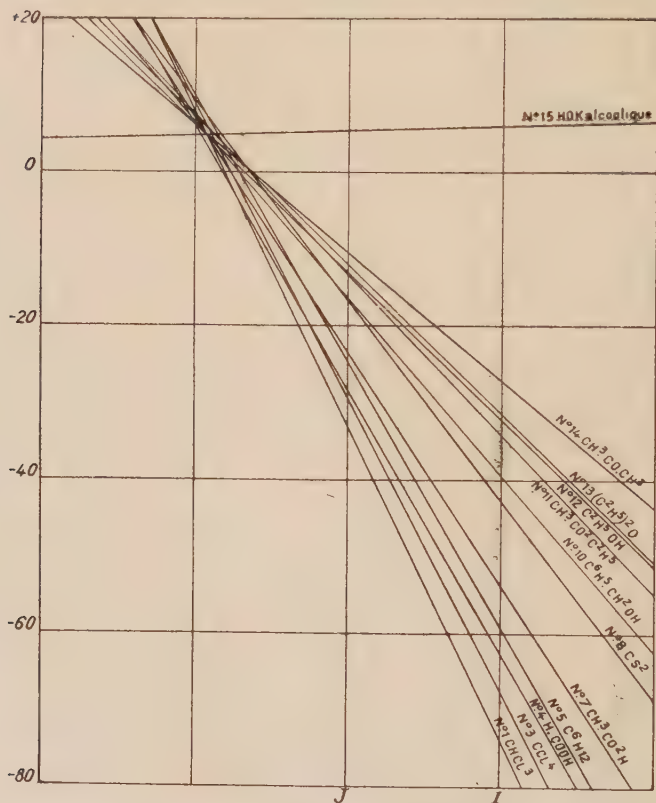


Fig. 8. — Benzylactate de méthyle gauche (solvants).

de lecture de 0,07 sur la valeur α_J relative à la solution dans $CH^3.CH^2OH$ ou sur α_I relatif à C^6H^{12} pour que l'hypothèse d'un mélange binaire soit vérifiée. Le critérium serait donc extrêmement sensible à de très petits écarts numériques.

Or tous les résultats que nous avons obtenus pour d'autres combinaisons des courbes de dispersion sont favorables à

l'existence de deux formes actives. Il semble donc que l'on puisse envisager l'existence du benzyllactate gauche en solution, comme un équilibre de deux formes actives différentes, l'une gauche et l'autre droite, les proportions de ces deux formes en présence étant modifiées suivant les solvants envisagés.

2. *Pouvoirs rotatoires spécifiques du benzyllactate de méthyle gauche à différentes températures.*

Le benzyllactate de méthyle gauche a été soumis à diverses températures en vue d'étudier les variations correspondantes de son activité optique. Nous avons opéré comme pour les études analogues faites précédemment. Nous avons vérifié avec soin la bonne conservation du produit avec l'élévation de la température. La densité a été mesurée pour chacune des températures utilisées lors des mesures optiques.

Nous donnons dans le tableau IX les résultats de nos mesures; la longueur de la cuve employée étant $l = 0,1972$ dm.

Avec les valeurs numériques précédentes, si nous construisons un diagramme de Darmon pour les raies J et I du mercure, nous obtenons un faisceau de droites parfaitement concourantes. La vérification numérique de l'hypothèse d'un système binaire confirme également ce fait. Nous donnons dans le tableau suivant quelques résultats numériques en prenant $\Delta\alpha = 0^{\circ}05$.

n	J	V	I
$\frac{[\alpha]_{22} - [\alpha]_{115}}{[\alpha]_{22} - [\alpha]_{159}}$	$0,458 \pm 0,130$	$0,457 \pm 0,111$	$0,493 \pm 0,057$
$\frac{[\alpha]_{46} - [\alpha]_{92}}{[\alpha]_{46} - [\alpha]_{159}}$	$0,318 \pm 0,112$	$0,318 \pm 0,098$	$0,338 \pm 0,040$
$\frac{[\alpha]_{115} - [\alpha]_{159}}{[\alpha]_{72} - [\alpha]_{159}}$	$0,545 \pm 0,135$	$0,552 \pm 0,116$	$0,539 \pm 0,062$
$\frac{[\alpha]_{92} - [\alpha]_{137}}{[\alpha]_{46} - [\alpha]_{137}}$	$0,584 \pm 0,148$	$0,586 \pm 0,129$	$0,564 \pm 0,064$

IX. — Pouvoirs rotatoires spécifiques du benzylactate de méthyle gauche à diverses températures.

Tempé- ratures	Densités		J	V	I	α_1/α_J
22° C	1,165	α [α]	— 3,92 — 17° 07	— 4,60 — 20° 03	— 9,35 — 40° 71	2,38
46° C	1,086	α [α]	— 3,78 — 17° 65	— 4,42 — 20° 63	— 8,97 — 41° 88	2,37
72° C	1,062	α [α]	— 3,57 — 17° 05	— 4,18 — 19° 96	— 8,42 — 40° 21	2,36
92° C	1,046	α [α]	— 3,36 — 16° 29	— 3,93 — 19,06	— 7,96 — 38° 60	2,37
115° C	1,025	α [α]	— 3 11 — 15° 38	— 3,65 — 18° 05	— 7,38 — 36° 50	2,37
137° C	1,005	α [α]	— 2,85 — 14° 38	— 3,34 — 16° 84	— 6,81 — 34° 36	2,39
159° C	0,985	α [α]	— 2,60 — 13° 38	— 3,05 — 15° 70	— 6,25 — 32° 17	2,40

En combinant les courbes de dispersion relatives aux solvants et celles relatives aux températures, nous obtenons également des résultats numériques en accord avec l'hypothèse d'un mélange binaire.

Nous voyons que pour le benzylactate de méthyle la même explication est valable par les anomalies dues à l'action de la température et des solvants, à savoir que tout se passe comme si cet éther existait sous deux formes, actives différentes, en équilibre, une forme gauche et une forme droite, dont les proportions relatives sont déterminées par les conditions expérimentales (température ou solvant) auxquelles ce produit est soumis.

X. — Pouvoirs rotatoires spécifiques de l'acide benzyllactique gauche.

	Solvants	t° C	ν en cm^3	p en g.	l en dm.		J	V	I	α_1/α_t
1.	$\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{CH}^3\text{OH}$	16,1	10	0,87425	2,2	α [α]	— 4,39 — 22°82	— 5,12 — 26°62	— 10,16 — 52°83	2,31
2.	$\text{CH}^3\cdot\text{COOH}$	16,4	10	0,820	2,2	α [α]	— 2,95 — 16°35	— 3,46 — 19°17	— 7,16 — 39°69	2,43
3.	$\text{H}\cdot\text{COOH}$	16,0	10	0,6445	2,2	α [α]	— 1,93 — 13°61	— 2,27 — 16°01	— 4,77 — 33°64	2,47
4.	$\text{CH}^3\cdot\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$	16,3	10	0,622	2,2	α [α]	— 1,85 — 13°52	— 2,19 — 16°00	— 4,72 — 34°49	2,55
5.	CH^3OH	16,0	10	1,0535	2,2	α [α]	— 2,66 — 11°48	— 3,15 — 13°59	— 6,73 — 29°04	2,53
6	$\text{CH}^3\cdot\text{CH}^3\text{OH}$	16,1	10	1,04925	2,2	α [α]	— 2,60 — 11°26	— 3,08 — 13°34	— 6,62 — 28,68	2,54
7.	$(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$	16,1	10	0,7195	2,2	α [α]	— 1,43 — 9°03	— 1,74 — 10°99	— 4,24 — 26°79	2,96
8.	$\text{CH}^3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}^3$	16,3	10	0,553	2,2	α [α]	— 1,09 — 8°95	— 1,29 — 10°60	— 2,95 — 21°24	2,70
9.	HOK aqueuse.	16,3	10	1,098	2,2	α [α]	+ 1,32 + 5°46	+ 1,42 + 5,88	+ 1,58 + 6,54	1,19
10.	HOK alcoolique.	16,7	10	1,137	2,2	α [α]	+ 2,14 + 8,55	+ 2,35 + 9,39	+ 3,00 + 11,99	1,40

B. — ACIDE BENZYLACTIQUE $C^6H^5.CH^2.CH^2.CHOH.COOH$

Nous avons étudié l'influence des solvants sur l'acide benzyllactique gauche.

Par analogie à ce que nous avons observé pour l'éther benzyllactique en solution dans la potasse, nous avons mesuré le pouvoir rotatoire de l'acide benzyllactique dans la potasse alcoolique et aqueuse. Nous avons également noté un changement de signe du pouvoir rotatoire. Il ne semble pas que l'on puisse attribuer ce changement de signe de l'activité à la formation du sel de potassium de l'acide, car dans le cas de l'éther la même explication ne serait pas valable.

Les résultats sont résumés dans le tableau X.

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Traçons le diagramme correspondant aux raies J et I du mercure (fig. 9).

La vérification numérique, en supposant $\Delta\alpha = 0.005$, nous donne les rapports suivants relativement aux solutions dans la potasse aqueuse (n^0 9), l'éther sulfurique (n^0 7) et l'alcool benzylique (n^0 1).

n	J	V	I
$\frac{[\alpha]_9 - [\alpha]_7}{[\alpha]_9 - [\alpha]_1}$	$0,512 \pm 0,019$	$0,519 \pm 0,017$	$0,561 \pm 0,009$

Les résultats ne sont pas favorables à l'hypothèse d'un mélange binaire.

Examinons la sensibilité de ce critérium : même un écart accidentel de 0.009 sur la valeur α_1 relative à la solution dans $(C^2H^5)^2O$, ce qui correspond à un écart de 0.058 sur $[\alpha]_1$, ne change pas l'impossibilité de l'existence de deux formes. Il

en est de même pour un écart de $0^{\circ}14$ sur α_I pour la solution dans $C^6H^5.CH^2OH$ ce qui entraîne un écart de $0^{\circ}72$ sur la valeur correspondante de $[\alpha]_I$. Toutefois pour un écart

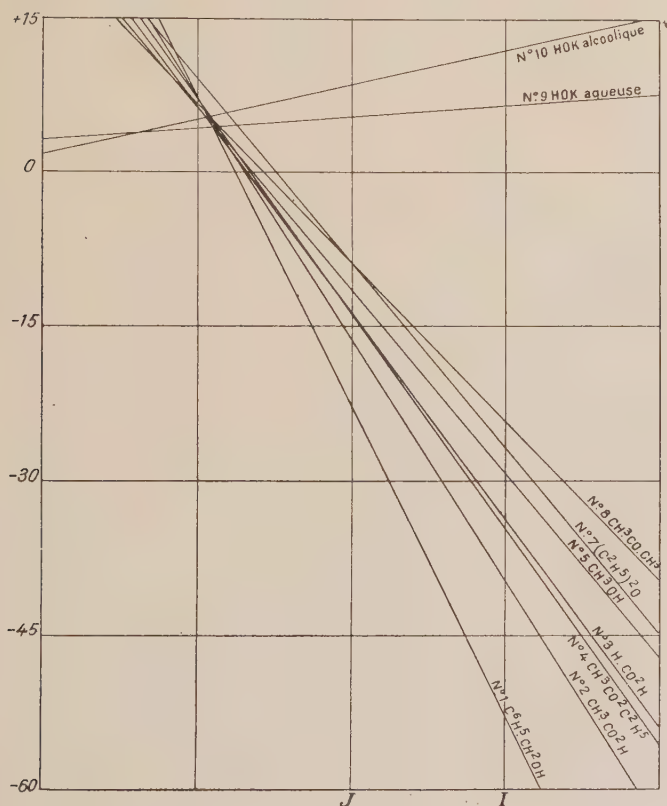


Fig. 9. — Acide benzyllactique gauche (solvants).

de $0^{\circ}39$ sur la valeur de α_J relative à la solution dans $C^6H^5.CH^2OH$ et qui correspond à une différence de $2^{\circ}03$ sur la valeur de $[\alpha]_J$, nous observons la possibilité de deux formes.

La sensibilité du critérium n'étant pas trop grande vis-

à-vis de l'approximation des lectures nous pouvons rejeter l'explication basée sur l'existence d'un mélange binaire.

Pour expliquer les variations de l'activité optique de l'acide benzylactique, il faut considérer un équilibre de plus de deux formes parmi lesquelles nous sommes autorisés à considérer une forme gauche et une forme droite.

CHAPITRE II

MESURES D'ABSORPTION

Toutes les substances dont nous avons mesuré l'absorption, dérivés diphenyl et phenylsucciniques, dérivés bisulfuriques, cyanhydrines, acides alcools α , peuvent être considérées comme dérivant du toluène $C^6H^5.CH^3$ par remplacement du groupe CH^3 par un groupement monovalent R .

Le spectre d'absorption du toluène comprend dans l'ultra-violet moyen deux bandes d'absorption principales soient A et B ; la bande A la plus proche du visible, qui est en réalité formée par la superposition de plusieurs bandes fines, se trouve comprise entre les longueurs d'onde 2 780 et 2 300 Å; la bande B , qui empiète sur la bande A , se prolonge dans l'ultra-violet. A l'endroit où les deux branches de courbe se coupent correspond un minimum d'absorption.

Si le radical R ne contient pas de chromophores ayant des bandes d'absorption importantes dans la région du spectre correspondant à la bande A , les substances $C^6H^5.R$ présentent chacune un spectre d'absorption composé également de deux bandes principales, soient A' et B' , comparables aux bandes A et B du toluène. Relativement à la bande A' qui occupe sensiblement la même position que la bande A , on n'observe, par rapport à cette dernière, que de légères modifications : une faible diminution de l'intensité de l'absorption, un léger recul vers l'ultra-violet et la disparition de quelques bandes fines.

Mais la bande B' peut subir, par rapport à B , un déplacement plus ou moins considérable vers le visible, suivant la

nature du groupe substituant. En sorte que l'influence mutuelle des chromophores se traduira par une augmentation de la valeur du minimum d'absorption par rapport au toluène. Si le radical R contient des chromophores ayant des bandes dans l'ultra-violet moyen, la comparaison ne pourra être faite qu'entre la substance étudiée et un mélange équimoléculaire de toluène et de molécules aussi simples que possible contenant ces mêmes chromophores occupant les mêmes positions respectives.

. En ce qui concerne la relation entre l'absorption et la configuration spatiale, nous avons mesuré l'absorption :

- I. des dérivés diphenylsucciniques stéréoisomères ;
- II. des dérivés actifs et racémiques phényl et benzyllactiques.

Nous avons d'autre part mesuré l'absorption :

- I. de quelques dérivés bisulfitiques (correspondant aux aldéhydes phénylacétique et phénylpropylique) ;
- II. de quelques cyanhydrines (correspondant aux aldéhydes phénylacétique et hydratropique) ;
- III. des acides alcools α $C^6H^5 \cdot (CH^2)^n \cdot CHOH \cdot COOH$ ($n = 0, 1, 2$) et $C^6H^5 \cdot CH(CH^3) \cdot CHOH \cdot COOH$.

Les mesures d'absorption ont été effectuées au moyen d'un spectrographe Zeiss muni d'un prisme de Hübner. Ce dispositif permet de photographier en même temps le solvant et la solution.

Les rayons ultra-violets, fournis par une lampe à hydrogène, système Challonge, traversent deux cuves situées l'une au-dessous de l'autre et contenant respectivement le solvant et la solution. L'intensité de la lumière qui traverse le solvant peut être affaiblie dans un rapport connu à l'aide d'un secteur tournant. Nous avons mesuré le coefficient d'absorption moléculaire défini par la relation :

$$I = I_0 10^{-\epsilon cd}$$

formule dans laquelle I_0 représente l'intensité de la lumière qui pénètre dans la solution, I celle de la lumière qui a traversé la solution, d l'épaisseur du liquide traversé, c la concentration moléculaire. Lorsque pour une raie déterminée, il y a égalité de noircissement, pour la photographie du solvant et celle de la solution, le rapport $\frac{I_0}{I}$ est égal au rapport

$\frac{2\pi}{\alpha}$, α étant l'angle d'ouverture du secteur tournant.

Nous avons représenté les résultats de ces mesures par des courbes tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption, défini comme il a été dit précédemment et en abscisses les longueurs d'onde et les fréquences.

Pour être à même de comparer les spectres d'absorption de différentes substances, il était nécessaire de toujours se placer dans les mêmes conditions, c'est-à-dire d'employer le même solvant. En effet, de même que la réactivité chimique, l'absorption de certains groupes fonctionnels est influencée par le milieu dans lequel ils se trouvent. D'autre part, la loi de Beer n'étant pas toujours vérifiée, il était nécessaire d'utiliser les mêmes concentrations moléculaires.

D'une façon générale, nous avons employé l'alcool éthylique à 95° comme solvant, sauf pour les dérivés bisulfoniques des aldéhydes que nous avons examinés en solution aqueuse à cause de leur trop faible solubilité dans l'alcool.

Les mesures ont été effectuées sur des solutions de concentration moléculaire $N/10$ et $N/100$.

ABSORPTION ET CONFIGURATION SPATIALE

I. — ABSORPTION DES DÉRIVÉS DIPHÉNYLSUCCINIQUE
STÉRÉOISOMÈRES

Nous avons mesuré l'absorption des acides diphénylsucciniques racémique et inactif par nature et de leurs éthers éthyliques.

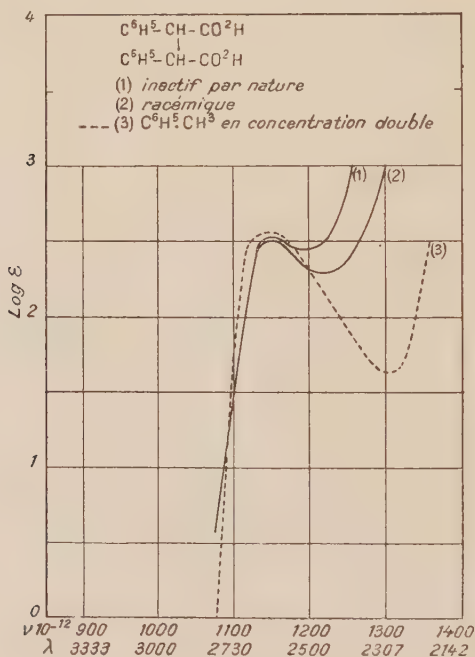


Fig. 10.

On voit sur le graphique que pour les acides (fig. 10) ou les éthers (fig. 11) considérés, la différence d'absorption entre les stéréoisomères se manifeste par des positions différentes de la deuxième bande principale de la courbe.

On observe que la bande B' de l'isomère inactif par nature (acide et éther) se trouve plus près du visible que celle du racémique. Et de ce fait la valeur du minimum d'absorption est plus élevée pour l'isomère inactif par nature.

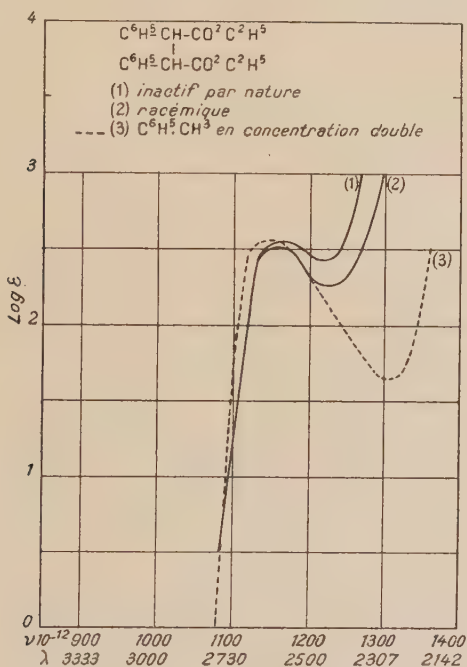


Fig 11.

Nous donnons la courbe du toluène (en solution alcoolique) en concentration double, afin de mettre en évidence le changement de couleur dû à l'influence mutuelle qu'exercent les chromophores présents sur ces molécules.

Remarquons aussi que la différence d'absorption des deux isomères est plus faible pour les éthers que pour les acides.

II. — ABSORPTION COMPARÉE DES COMPOSÉS ACTIFS ET DES RACÉMIQUES CORRESPONDANTS

Nous avons mesuré l'absorption des acides et éthers phényl et benzylactiques racémiques et actifs.

Dans le cas des dérivés phényllactiques (acides et éthers

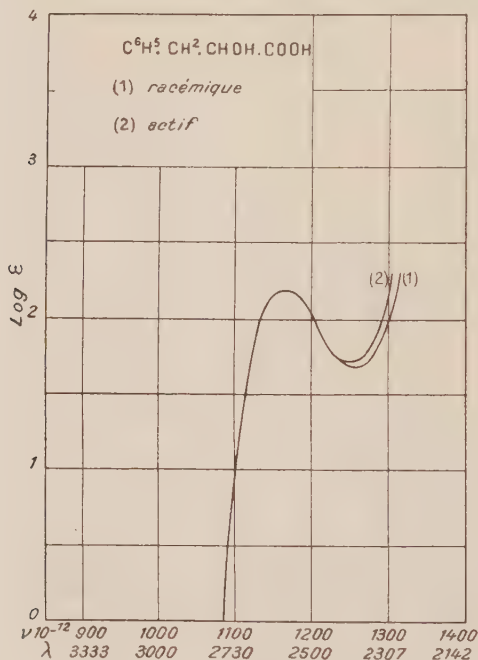


Fig. 12.

méthyliques) nous avons comparé l'absorption des isomères énantiomorphes; ces inverses optiques nous ont donné, dans l'ultra-violet moyen, des courbes d'absorption identiques.

On observe sur les graphiques (fig. 12, 13, 14, 15) qu'il y a des écarts systématiques entre les courbes d'absorption relatives aux composés actifs et celles correspondant aux racémiques; le racémique étant toujours, entre les longueurs d'onde

2 450 Å et 2 250 Å, légèrement moins absorbant que le produit actif correspondant.

Ces écarts très faibles étant presque de l'ordre des erreurs d'expériences, nous ne pouvons pas tirer de ces faits une conclusion certaine.

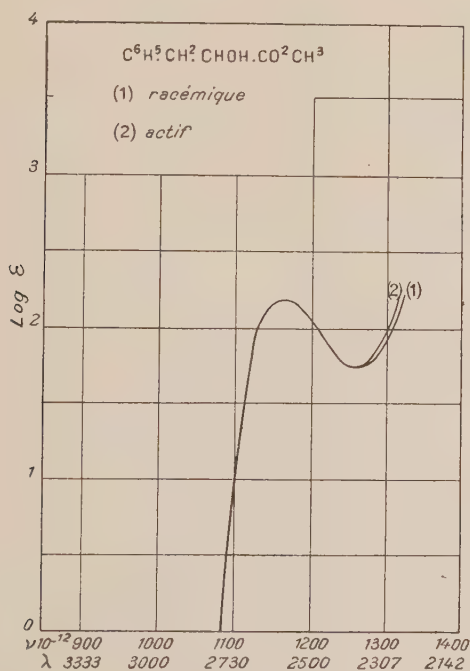


Fig. 13.

Nous avons cherché à augmenter la sensibilité du procédé d'étude en opérant de la façon suivante :

Au moyen du spectrographe Zeiss muni du prisme de Hübner (on supprime le secteur tournant) on photographie « simultanément » deux solutions alcooliques équimoléculaires, de produit racémique et du composé actif correspondant, placées dans des cuves de même épaisseur. Une deu-

xième photographie était prise dans les mêmes conditions mais en inversant les positions des solutions de manière à vérifier que les différences observées ne provenaient pas d'un réglage défectueux de l'appareil.

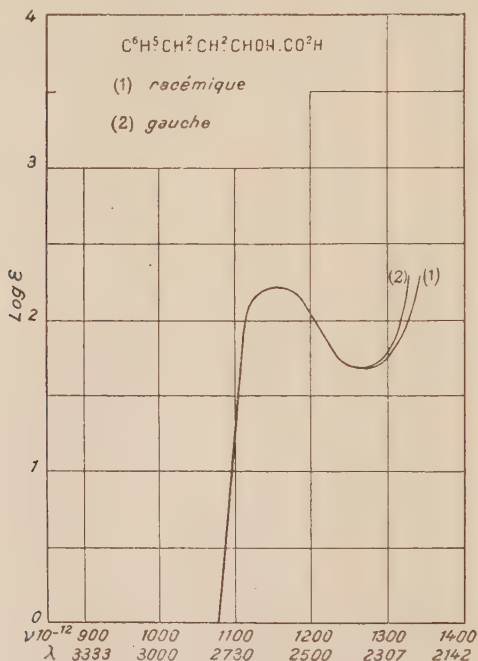


Fig. 14.

Nous avons ainsi opéré, pour chaque couple formé d'un racémique et d'un composé actif correspondant, pour des épaisseurs de cuves différentes. Les conditions d'observation (concentration des solutions et épaisseur des cuves), susceptibles de faire apparaître une différence entre les absorptions des substances considérées, avaient été déterminées d'après les courbes d'absorption habituelles tracées préalablement.

Les photographies ainsi obtenues ont ensuite été exami-

nées au microphotomètre ⁽¹⁾. Les résultats n'ont pas encore été concluants par le fait que les photographies obtenues,

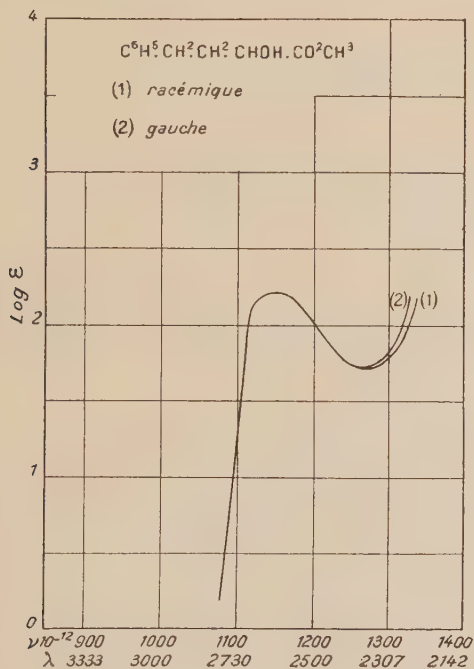


Fig. 15.

dans les conditions expérimentales citées, n'ont pas permis une étude microphotométrique précise.

(¹) Nous remercions bien vivement Mlle Lipszyc qui a bien voulu nous faire ces mesures au microphotomètre.

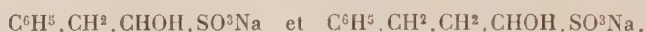
ABSORPTION DE MOLÉCULES POSSÉDANT DES CHROMOPHORES COMPLEXES

I. — ABSORPTION DE QUELQUES DÉRIVÉS BISULFITIQUES



Purvis ⁽¹⁾ a étudié (qualitativement) l'absorption du dérivé bisulfitique de l'aldéhyde benzoïque pour lequel cet auteur indique une bande analogue à celle que présente l'aldéhyde correspondant.

Nous avons mesuré l'absorption des dérivés bisulfitiques correspondant aux aldéhydes phénylacétique et phénylpropylique :



Les mesures ont été effectuées en solution aqueuse, ces composés n'étant pas suffisamment solubles dans l'alcool.

Nous avons tracé sur la figure 16 les courbes d'absorption des combinaisons bisulfitiques étudiées et la courbe du toluène, ce dernier en solution alcoolique (signalons que les carbures ne sont pas très sensibles à l'action du solvant). Nous donnons également la courbe d'absorption de l'aldéhyde phénylacétique en solution alcoolique.

Nous voyons que le groupement $\text{CHOH}.\text{SO}^3\text{Na}$ ne modifie pas d'une façon sensible l'absorption du toluène et que les spectres des dérivés bisulfitiques sont dépourvus de la bande attribuable à la fonction aldéhyde, contrairement à ce qu'avait indiqué Purvis ⁽¹⁾.

Si nous comparons entre elles les courbes d'absorption des deux combinaisons bisulfitiques et du toluène, nous constatons une légère différence dans les bandes A' au voisinage du

⁽¹⁾ PURVIS, *J. Chem. Soc. London*, t. 105 (1914), pp. 2482-2497.

maximum d'intensité d'absorption. Cette différence d'absorption, attribuable à l'influence mutuelle des chromophores, est plus forte pour le dérivé bisulfite de l'aldéhyde phényl-

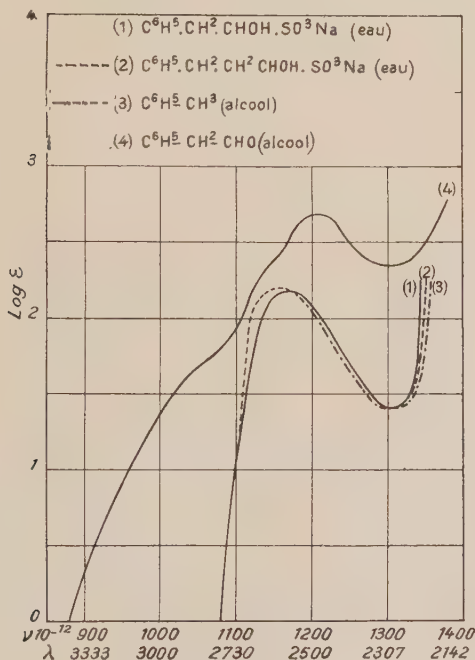


Fig. 16.

acétique ($n = 1$) que pour celui de l'aldéhyde phénylpropylique ($n = 2$).

II. — ABSORPTION DE QUELQUES CYANHYDRINES

Relativement à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet des cyanhydrines, nous pouvons citer le travail de Purvis ⁽¹⁾

(¹) PURVIS, *J. Chem. Soc. London*, t. 105 (1914), pp. 2482-2497.

(étude qualitative) dans lequel il indique, pour la cyanhydrine de l'aldéhyde benzoïque, la présence d'une bande analogue à celle que possède l'aldéhyde correspondant.

Nous avons mesuré l'absorption des cyanhydrines :

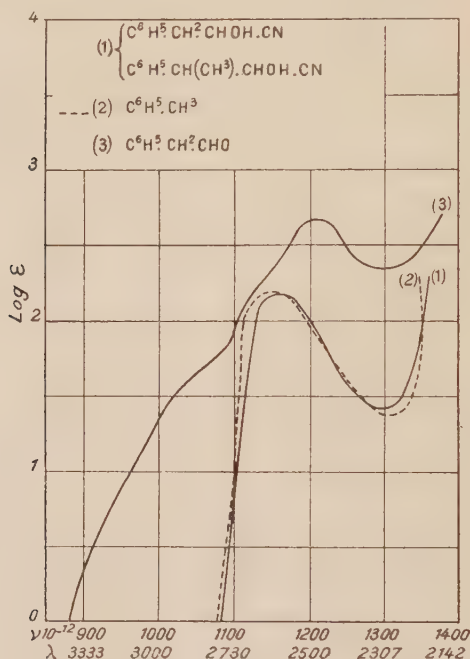


Fig. 17.

Les deux cyanhydrines étudiées ont exactement le même spectre d'absorption aux erreurs d'expériences près (fig. 17). Or pour chacune de ces substances un seul atome de carbone sépare C^6H^5 et le chromophore complexe $\text{CHOH}.\text{CN}$. Dans les conditions expérimentales utilisées, nous ne remarquons pas l'influence d'une substitution d'un groupe méthyle en β vis-à-vis du groupe nitrile.

Nous voyons, sur la figure 17, que les spectres d'absorption de ces deux cyanhydrines sont dépourvus de la bande attribuable à la présence d'une fonction aldéhyde. Ceci conduit à penser que les produits étudiés par Purvis étaient impurs.

Si nous comparons la courbe d'absorption des cyanhydrines et celle du toluène, nous constatons qu'elles sont très voisines.

III. — ABSORPTION DES ACIDES ALCOOLS



Parmi les acides alcools α de formule générale :



nous avons étudié ceux pour lesquels n prend les valeurs 0, 1, 2.

Relativement à l'absorption de ces acides alcools, seul l'acide phénylglycolique avait déjà été étudié à ce point de vue (étude quantitative) ⁽¹⁾.

Sur la figure 18 sont tracées les différentes courbes d'absorption des acides étudiés.

Nous observons une fois de plus que l'influence mutuelle des chromophores décroît très rapidement, à mesure que la chaîne carbonée qui les unit comprend zéro, puis un et deux atomes de carbone. L'influence mutuelle des chromophores se traduit par un déplacement de la bande B', la bande A' ne subissant que des modifications extrêmement faibles sauf pour l'acide phénylglycolique ($n = 0$) où nous notons une diminution de la valeur du maximum d'absorption.

(¹) MARCHLEWSKI et O. WYROBECK, *Bull. Int. Acad. Polon. Sciences, Lettres*, série A (1929), p. 93; *Chem. Zentralblatt.*, t. 1 (1930), p. 3157.

Nous n'avons pu consulter que le *Zentralblatt* dans lequel les courbes n'étaient pas rapportées.

Les acides phényllactique et α -hydroxy- β -phénylbutyrique (qui est un acide phényllactique β -méthylé) ont les mêmes courbes d'absorption aux erreurs d'expérience près. Nous

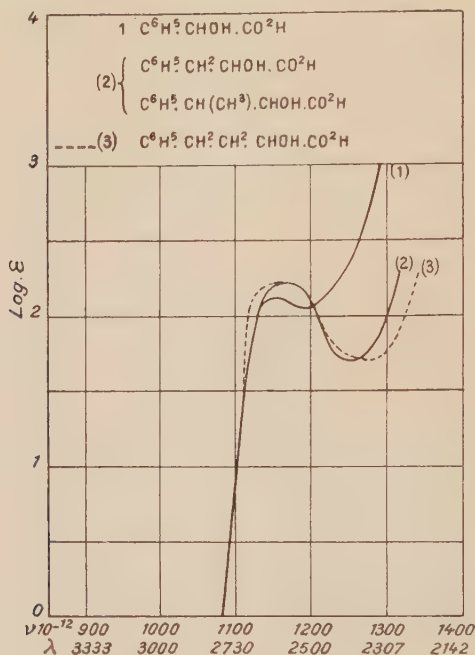


Fig. 18.

avons vu précédemment que les cyanhydrines correspondantes avaient également la même absorption : la substitution du groupe carboxyle ou nitrile ne semble pas se faire sentir d'après les spectres d'absorption de ces composés.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES ACIDES DIPHÉNYLSUCCINIQUES ACTIFS

L'acide diphénylsuccinique racémique α fut préparé par Franchimont ⁽¹⁾ par action d'une solution alcoolique de cyanure de potassium sur le phénylbromacétate d'éthyle, le produit étant ensuite traité par la potasse.

Reimer ⁽²⁾ obtient les acides racémique α et inactif par nature β par réduction de l'anhydride diphénylmaléique par l'amalgame de Na ; il sépare les deux isomères en utilisant la grande différence de solubilité de leurs sels de Ba ⁽³⁾ dans l'eau.

L'acide diphénylsuccinique β peut être obtenu par hydrolyse du diphénylsuccinonitrile au moyen d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 200° C. ⁽⁴⁾. Ce nitrile est préparé par Chalanay et Knoevenagel ⁽⁵⁾ en chauffant (12 à 18 heures) à 50°-60° C., en solution alcoolique, un mélange équimoléculaire de phénylacétonitrile et de mandélonitrile en présence de CNK solide.

Nous avons préparé les acides diphénylsucciniques α et β par saponification des éthers éthyliques correspondants.

⁽¹⁾ FRANCHIMONT, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 5 (1872), p. 1050.

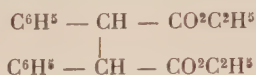
⁽²⁾ REIMER, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 14 (1881), p. 1802.

⁽³⁾ ANSCHÜTZ et BENDIX, *Liebig's Ann.*, t. 259 (1890), p. 81.

⁽⁴⁾ WREN et STILL, *J. Chem. Soc. London*, t. 107 (1915), p. 444.

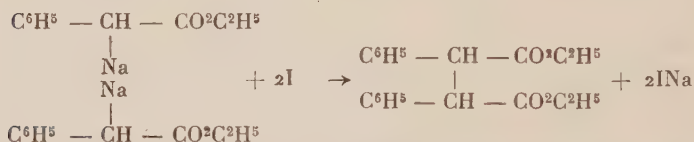
⁽⁵⁾ CHALANAY et KNOEVENAGEL, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 25 (1892) p. 289.

1^o *Diphénylsuccinates d'éthyle racémique
et inactif par nature.*



Hell et Weinzeig (1) obtiennent ces éthers avec de faibles rendements (1 à 40/o) en chauffant à 170° C. un mélange de phénylbromacétate d'éthyle et d'argent précipité.

Komnéos (2) prépare l'éther β (rendement faible) par addition d'iode, en solution étherée, à une solution alcoolique de phénylacétate d'éthyle sodé. Les rendements sont considérablement améliorés lorsque la condensation est faite sans alcool, dans l'éther anhydre, en présence d'éthylate de Na pulvérisé (3).



Nous avons préparé ces éthers par la méthode, employée par Mme Ramart et M. Hoch (4), qui consiste tout d'abord à traiter l'éther phénylbromacétique (5) en solution dans de l'éther anhydre à basse température par de l'amidure de Na. On obtient ainsi un mélange des éthers diphénylmaléique et diphénylsucciniques. On réduit ensuite ce mélange au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. Ces réactions peuvent être représentées par le schéma suivant :

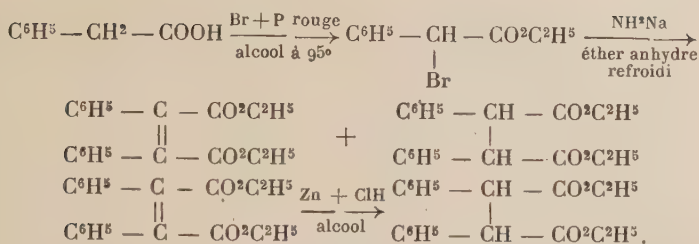
(1) HELL et WEINZWEIG, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 28 (1895), p. 2449.

(2) KOMNÉOS, *Liebig's Ann.*, t. 375 (1910), pp. 254-259.

(3) WREN et STILL, *J. Chem. Soc. London*, t. 107 (1915), 444.

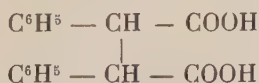
(4) MME RAMART-LUCAS et M. HOCH, *Ann. de chim.*, [10], t. 13 (1930), p. 385.

(5) ANSCHÜTZ, *Liebig's Ann.*, t. 354 (1907), p. 127.



On obtient ainsi un mélange de diphénylsuccinates racémique (P. F. 84° C.) et inactif par nature (P. F. 141° C.) que l'on sépare par des cristallisations fractionnées dans l'alcool à 95°, l'éther inactif par nature étant le moins soluble. Après plusieurs cristallisations, nous avons séparé avec le plus grand soin, en triant à la pince, les deux espèces de cristaux qui pouvaient encore se trouver mélangés (l'éther racémique cristallise sous forme de longues aiguilles bien formées, et l'éther inactif par nature sous forme de granules ou de très petites aiguilles). En effectuant ensuite de nouvelles cristallisations, nous avons pu obtenir les deux éthers à l'état optiquement pur.

2° *Acides diphénylsucciniques racémique et inactif par nature.*



Nous avons préparé ces acides par saponification de leurs éthers éthyliques par la soude en solution alcoolique. *Il est à remarquer que la saponification par une solution concentrée de soude ne donne que de l'acide racémique quel que soit l'éther utilisé comme matière première.* Cette stéréomutation a déjà été constatée et étudiée par différents auteurs (¹).

(¹) REIMER, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 14 (1881), p. 1802; WREN et STILL, *J. Chem. Soc. London*, t. 107 (1915), pp. 444-449; t. 111 (1917), p. 1019; WREN, *J. Chem. Soc. London*, t. 113 (1918), p. 210.

ACIDE RACÉMIQUE (acide α). — Cet acide a été obtenu en saponifiant les diphénylsuccinates d'éthyle (racémique ou inactif par nature) par un excès d'une solution alcoolique de soude à 20 o/o (10 molécules de soude pour une molécule de diphénylsuccinate d'éthyle). Nous avons chauffé le tout 8 heures au réfrigérant à reflux ; après avoir chassé l'alcool et ajouté un peu d'eau, la solution alcaline est additionnée de ClH qui libère l'acide racémique lequel est ensuite purifié par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante. On obtient ainsi 77 o/o d'acide α pur, l'acide β ne se formant pas en quantité appréciable. Nous avons obtenu un produit optiquement pur en traitant une solution aqueuse de la substance par du noir animal puis en effectuant plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante.

L'acide diphénylsuccinique ainsi préparé fond à 183°C . (tube capillaire), la température continuant à s'élever il se solidifie à nouveau et fond vers 223°C . Tillmans ⁽¹⁾ a montré, en étudiant les produits étudiés au cours de cette fusion, que l'acide α chauffé à 183°C se transforme partiellement (avec départ d'eau) en anhydride de point de fusion 112°C . et en acide β (inactif par nature) de P. F. 229°C . D'autre part l'acide β chauffé au-dessus de son point de fusion se transforme en anhydride de l'acide α .

ACIDE INACTIF PAR NATURE (acide β). — Cet acide a été obtenu en saponifiant en milieu alcoolique le diphénylsuccinate d'éthyle inactif par nature par un léger excès d'une solution aqueuse de soude à 20 o/o. Nous avons chauffé le tout 11 heures au réfrigérant à reflux. Après avoir chassé l'alcool, la solution alcaline est additionnée d'un peu d'eau et de ClH qui libère l'acide β . La réaction a donné également une faible quantité d'acide α . La séparation des deux acides a été faite par dissolution du mélange dans une solution

(¹) TILLMANS, *Liebig's Ann.*, t. 258 (1890), p. 90.

aqueuse de soude à 25 o/o, dans ces conditions le sel de Na de l'acide α est insoluble.

L'acide β a été purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool à 95°. Nous avons obtenu un produit optiquement pur de P. F. 236° C. (1) (tubé capillaire).

3° Acides diphénylsucciniques actifs.

Nous avons obtenu ces acides actifs en dédoublant l'acide racémique au moyen de la brucine en solution aqueuse d'après les indications données par Wren et Still (2).

ACIDE DROIT. — Un mélange de 30 g. d'acide diphénylsuccinique α et de 97 g. de brucine sont dissous au bain-marie dans 6800 cm³ d'eau. La solution, refroidie vers 5°, abandonne au bout de trois ou quatre jours un dépôt cristallisé de sel de brucine de l'acide droit que l'on purifie par des cristallisations dans l'eau (300 cm³ d'eau par gramme de sel). Après plusieurs cristallisations, on décompose le sel de brucine en le chauffant (3 h.) avec de l'acide chlorhydrique à 10 o/o. L'acide diphénylsuccinique droit est isolé par épuisement de la solution chlorhydrique au moyen de l'éther. L'acide ainsi obtenu est recristallisé dans l'eau bouillante (160 cm³ d'eau par gramme d'acide), sa purification étant suivie au polarimètre. Après de nombreuses cristallisations, nous avons obtenu un acide de P. F. 190° C. (Pouvoirs rotatoires, p. 18).

ACIDE GAUCHE. — Le sel de brucine de l'acide gauche étant plus soluble que celui de l'acide droit, on concentre les eaux-mères de la solution initiale. On obtient un dépôt cristallin que l'on essore et que l'on chauffe avec une solution aqueuse

(1) Suivant les auteurs on observe de grands écarts dans les points de fusion relatifs à cet acide.

(2) WREN et STILL, *J. Chem. Soc. London*, t. 107 (1915). pp. 444-451.

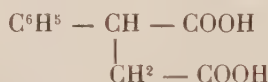
d'acide chlorhydrique. On épuise ensuite la solution avec de l'éther pour isoler l'acide gauche. Cet acide est recristallisé dans l'eau (160 cm³ par gramme d'acide) et la purification est suivie au polarimètre comme pour l'isomère énantiomorphe. Après plusieurs cristallisations nous avons obtenu un acide de P. F. 190° C. (Pouvoirs rotatoires, p. 18).

Les rendements obtenus dans le dédoublement sont excessivement faibles surtout pour l'acide gauche à cause de la plus grande solubilité de son sel de brucine. Le rendement total moyen obtenu (à partir de 130 g. d'acide racémique) a été de 2,3 0/0 en acide droit et 0,23 0/0 en acide gauche.

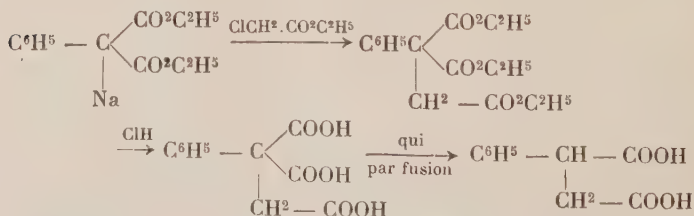
La difficulté d'obtenir ces acides diphenylsucciniques actifs et l'impossibilité de les débarrasser totalement de traces de brucine (substance très absorbante) n'ont pas permis de mesurer leur absorption.

PRÉPARATION DES ACIDES PHÉNYLSUCCINIQUES ACTIFS

1^o Acide phénylsuccinique racémique.



Cet acide phénylsuccinique a été préparé par Fichter-Merkens ⁽¹⁾ par condensation du chloracétate d'éthyle et du phénylmalonate d'éthyle sodé ; le produit ainsi obtenu était saponifié au moyen de l'acide chlorhydrique. Ces réactions peuvent être représentées par le schéma suivant :

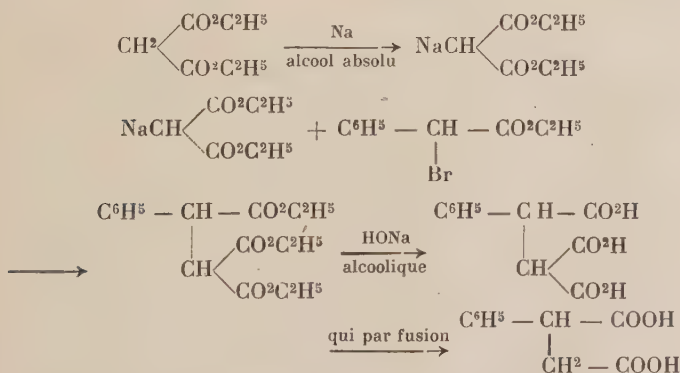


(1) FICHTER-MERKENS, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 34 (1901), p. 4175.

Rügheimer ⁽¹⁾ le prépare en saponifiant le dinitrile correspondant; ce dernier étant obtenu par traitement du 2-chlorostyrolène par CNK en tube scellé à 200°-220° C.

Breat et Kellen ⁽²⁾ obtiennent l'acide phénylsuccinique en évaporant à plusieurs reprises le phénylcyanopropionate de potassium avec un excès de lessive de potasse jusqu'à cessation de tout dégagement d'ammoniac.

Nous avons préparé cet acide par la méthode indiquée par Adolf Spiegel ⁽³⁾ qui consiste à condenser le malonate d'éthyle sodé et le phénylchloracétate d'éthyle (nous avons utilisé le phénylbromacétate d'éthyle). Le triéther obtenu donne, par saponification, le triacide correspondant; en chauffant cet acide il s'élimine CO². Ces réactions peuvent être représentées ainsi :



Ce produit ainsi obtenu est purifié par dissolution dans la soude aqueuse à 10 o/o; l'acide phénylsuccinique est libéré de la solution filtrée au moyen de l'acide chlorhydrique. Nous avons obtenu un produit pur en décolorant tout d'abord par le noir animal l'acide phénylsuccinique en solution aqueuse et en le soumettant à plusieurs cristallisations dans

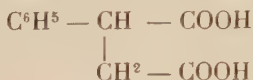
(¹) RÜGHEIMER, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 14 (1881), pp. 428-431.

(²) BREAT et KELLEN, *Liebig's Ann.*, t. 293 (1896), p. 348,

(³) ADOLF SPIEGEL, *Liebig's Ann.*, t. 219 (1883), p. 30.

l'eau. L'acide phénylsuccinique racémique ainsi obtenu fond à 168° C.

2° *Acides phénylsucciniques actifs.*



Ces acides ont été obtenus par dédoublement de l'acide racémique au moyen de la brucine en solution alcoolique d'après les indications données par H. Wren et H. Williams (¹).

ACIDE DROIT. — On dissout, au bain-marie, 32 g. d'acide phénylsuccinique racémique pur et 150 g. de brucine dans 2.500 cm³ d'alcool éthylique à 95°. La solution refroidie est maintenue au voisinage de 15° C., et la cristallisation est amorcée par frottement sur les parois du vase et agitation ; on obtient ainsi des cristaux de sel de brucine de l'acide droit. Le lendemain onessore ce sel que l'on fait cristalliser dans l'alcool à 95° (15 cm³ d'alcool par gramme de sel). En opérant comme pour la solution précédente on obtient un dépôt cristallisé que l'onessore après quelques heures de repos.

Ce sel, chauffé pendant 3 heures avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 o/o, donne par épuisement à l'éther l'acide phénylsuccinique droit. Cet acide impur est recristallisé dans l'eau bouillante (50 cm³ par gramme), sa purification étant suivie au polarimètre. Après plusieurs cristallisations nous avons obtenu un acide de P. F. 179-180° C. (tube capillaire) (Pouvoirs rotatoires, p. 21).

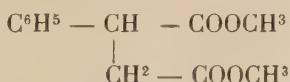
ACIDE GAUCHE. — Le sel de brucine de l'acide gauche étant plus soluble que celui de l'acide énantiomorphe, on

(¹) H. WREN et H. WILLIAMS, *J. Chem. Soc. London*, t. 109 (1916), pp. 572-581.

l'obtient en évaporant les alcools-mères de la solution initiale. Le dépôt cristallisé est ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique étendu comme il a été indiqué précédemment. On obtient un acide gauche impur que l'on purifie par des cristallisations dans l'eau bouillante (50 cm³ par gramme), cette purification étant suivie au polarimètre. Après des cristallisations répétées nous avons obtenu un acide phénylsuccinique gauche de P. F. 178°5-179° C. (Pouvoirs rotatoires, p. 21).

Les rendements obtenus dans ce dédoublement optique et calculés à partir de l'acide racémique sont de 20 à 22 o/o en acide droit et de 12 à 14 o/o en acide gauche.

3° Phénylsuccinates de méthyle actifs.



Nous avons préparé les éthers droit et gauche en chauffant les acides correspondants avec de l'alcool méthylique absolu en présence d'acide sulfurique concentré ⁽¹⁾.

Une molécule-g. d'acide phénylsuccinique est chauffée 8 heures au réfrigérant à reflux avec cinq fois la quantité théorique d'alcool absolu et une quantité d'acide sulfurique concentré égale à 10 o/o du poids d'acide à éthérifier par fonction acide. Ensuite on chasse l'alcool en excès, on ajoute de l'eau et on épuise à l'éther. La solution éthérée lavée au CO³Na² et à l'eau est séchée sur SO⁴Na² anhydre. On distille le solvant; le résidu constitué par du phénylsuccinate de méthyle actif est distillé sous pression réduite : P. Eb. : 160°C./14 mm. (Pouvoirs rotatoires, p. 24).

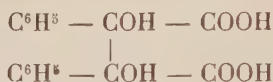
Malgré tous nos efforts, ces éthers méthyliques actifs n'ont pu être obtenus à l'état solide par refroidissement dans un mélange de glace et d'acide chlorhydrique, contrairement à

⁽¹⁾ H. WREN et H. WILLIAMS, *J. Chem. Soc. London*, t. 109 (1916), pp. 572-581.

ce qu'indiquent certains auteurs ⁽¹⁾. Les rendements obtenus dans ces éthérifications sont en moyenne de 80 o/o en produit pur.

L'impossibilité de débarrasser totalement les acides phénylsucciniques actifs de traces de brucine (produit très absorbant) employée dans le dédoublement, n'a pas permis de mesurer leur absorption ni celle des éthers correspondants.

ESSAIS DE PRÉPARATION DE L'ACIDE DIOXYDIPHÉNYLSUCCINIQUE



Notre intention était de préparer les isomères actifs de cet acide et d'étudier leurs propriétés spectrales comme pour les acides précédents.

Nous avons tout d'abord essayé d'obtenir l'oxyde d'éthylène :

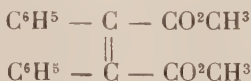
$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} - \text{COOCH}^3 \\ \text{O} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} - \text{COOCH}^3 \end{array}$$

par oxydation du composé éthylénique correspondant.

Les essais faits en vue de fixer un atome d'oxygène, au moyen de l'acide perbenzoïque, sur les éthers diphenylmaléique ou diphenylfumarique ont échoué.

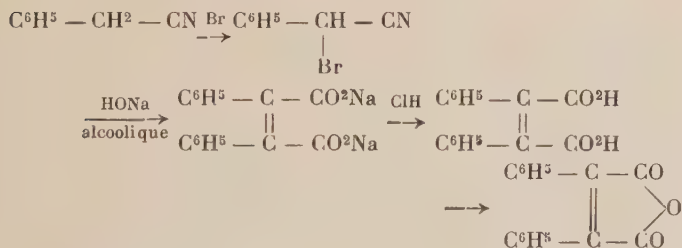
Nous exposerons la suite des opérations effectuées au cours de ces essais.

1° Préparation de l'éther diphenylmaléique.



⁽¹⁾ H. WREN et H. WILLIAMS, *J. Chem. Soc. London*, t. 109 (1916), pp. 572-581.

Nous avons tout d'abord préparé l'anhydride diphénylmaléique en suivant en partie les indications données par Reimer (1). Il bromure le cyanure de benzyle puis, sans isoler le dérivé bromé, il le traite à chaud par un excès de potasse alcoolique ; après une heure et demie de chauffage on ajoute de l'eau, on chasse l'alcool et la solution refroidie est débarrassée des substances résineuses par épuisements au benzène. La solution est alors additionnée d'acide chlorhydrique qui libère l'acide, lequel se transforme immédiatement en anhydride diphénylmaléique. Les réactions peuvent être représentées par le schéma suivant :



Reimer indique qu'il effectue la bromuration à 170° C. Nous avons observé que le rendement est fortement amélioré lorsque l'on opère vers 90° C.

D'autre part, au lieu d'employer comme Reimer de la potasse, nous avons constaté qu'il se forme moins de résines en utilisant seulement deux fois la quantité théorique de soude en solution assez diluée (60 g. de soude pour 100 cm³ d'eau et 250 cm³ d'alcool à 95°). En opérant de cette manière, nous avons obtenu 44 o/o de rendement en produit brut.

La purification de l'anhydride diphénylmaléique a été réalisée par dissolution de l'anhydride dans une solution aqueuse de soude à 8 o/o. La solution filtrée est évaporée à sec dans une capsule. On purifie le sel de Na en le mettant en suspension dans de l'alcool dans lequel il est insoluble ; on

(1) REIMER, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 13 (1880), p. 742.

chauffe au réfrigérant à reflux pendant quelque temps. Le sel de Na essoré est dissous dans de l'eau et l'anhydride diphénylmaléique est obtenu par addition de ClH à la solution aqueuse.

L'anhydride diphénylmaléique est recristallisé dans l'alcool à 95° . On obtient ainsi un produit jaune clair de P. F. 157°C .

ÉTHÉRIFICATION DE L'ANHYDRIDE DIPHÉNYLMALÉIQUE. — La transformation de l'anhydride en éther n'est pas aisée par suite de la stabilité de la fonction anhydride d'acide. Aussi avons-nous utilisé plusieurs méthodes pour essayer d'obtenir cet éther; nous décrivons celle qui nous a donné les meilleurs résultats :

On dissout au bain-marie 1 molécule-g. d'anhydride diphénylmaléique dans une solution aqueuse très diluée de potasse (2,3 molécules-g.) de 4 à 60/0. A la solution filtrée encore tiède on ajoute du sulfate de méthyle (2,3 molécules-g.), on agite énergiquement le tout pendant une demi-heure et on chauffe ensuite très doucement au bain-marie environ une demi-heure. Il précipite un mélange de diphénylmaléate de méthyle et d'anhydride n'ayant pas réagi.

Le diphénylmaléate de méthyle et l'anhydride diphénylmaléique ne peuvent être séparés par distillation fractionnée (le mélange passe à $227^{\circ}/15\text{ mm.}$). On sépare l'anhydride de l'éther en traitant le mélange par une solution aqueuse de potasse très diluée (4 0/0). Il est nécessaire de chauffer légèrement au bain-marie pour obtenir la dissolution de l'anhydride, toutefois il faut éviter une grande élévation de température qui pourrait occasionner la saponification de l'éther. L'éther diphénylmaléique insoluble dans la solution alcaline est essoré, il ne présente plus la teinte légèrement verdâtre due à l'anhydride. Le produit ainsi obtenu fond à $106^{\circ}\text{--}109^{\circ}\text{C}$.; par saponification il donne bien l'anhydride diphénylmaléique.

La solution alcaline, ayant servi à séparer l'anhydride du mélange anhydride + éther et qui contient de l'anhydride dissous, peut être additionnée de sulfate de méthyle, ce qui permet d'éthérifier l'anhydride qui n'a pas réagi dans la première opération. En opérant ainsi quatre fois consécutivement, nous avons obtenu un rendement de 45 o/o en produit brut cristallisé au lieu de 20 o/o si on se limite à la première opération.

Le diphénylmaléate de méthyle est purifié par des cristallisations dans l'alcool éthylique à 95° ; après plusieurs cristallisations on obtient le diphénylmaléate de méthyle ayant un P. F. 110°-111° C.

2° Oxydation perbenzoïque du diphénylmaléate de méthyle.

Nous avons préparé l'acide perbenzoïque en suivant les indications fournies par Mlle Lévy et M. Lagrave⁽¹⁾.

Nous avons utilisé le peroxyde de benzoyle (P. F. 104° C.) purifié avec soin par des cristallisations répétées dans du chloroforme. Nous avons opéré de façon rapide en agitant énergiquement ; d'autre part toutes les solutions utilisées avaient été refroidies au préalable. Nous avons obtenu des rendements variant de 75 à 95 o/o en acide perbenzoïque.

La solution chloroformique d'acide perbenzoïque ainsi préparée a été utilisée immédiatement comme agent d'oxydation.

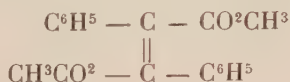
A une solution chloroformique de diphénylmaléate de méthyle on ajoute un petit excès de solution chloroformique d'acide perbenzoïque (10 o/o en excès). On laisse le mélange en contact en suivant l'abaissement du titre par dosage d'iode.

Nous avons fait plusieurs essais en opérant soit à la tem-

⁽¹⁾ Melle J. LÉVY et M. R. LAGRAVE, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 37-38 n° 12 (1925), p. 1597.

pérature du laboratoire, soit vers 30°C., mais dans les deux cas nous avons récupéré tout le diphénylmaléate de méthyle utilisé.

3° Préparation de l'éther diphénylfumarique.



IRRADIATION DU DIPHÉNYLMALÉATE DE MÉTHYLE. — L'éther diphénylfumarique a été préparé par stéréomutation de son isomère le diphénylmaléate de méthyle au moyen des rayons ultra-violets (1). Le diphénylmaléate de méthyle, en solution dans l'alcool éthylique à 95°, est soumis à la lumière totale émise par une lampe à vapeur de Hg, système Georges, alimentée par un courant continu de 115 volts. On catalyse la réaction en ajoutant une trace de brome à la solution précédente. Au bout de plusieurs jours une prise d'essai donne, par saponification, de l'acide diphénylfumarique. On peut difficilement extraire le diphénylfumarate, à l'état pur, de la solution irradiée qui contient, outre l'éther fumarique, de l'éther diphénylmaléique et un acide phénylindone carbonique; d'autre part la séparation des produits de saponification est très facile. Le produit global résultant de l'irradiation a été saponifié par la soude alcoolique; la solution alcaline traitée comme à l'ordinaire donne un précipité jaune par addition de ClH. Ce produit est additionné d'alcool bouillant dans lequel l'acide phénylindone seul est insoluble; on essore à chaud et la solution est concentrée dans le vide jusqu'à siccité. Le résidu est lavé longuement au benzène qui dissout l'anhydride diphénylmaléique; l'acide diphénylfumarique restant est cristallisé dans l'acide acétique et lavé à

(1) Mme RAMART-LUCAS et M. HOCH, *Ann. de chim.*, [10], t. 13 (1930), p. 385.

l'éther de pétrole, ce qui permet d'avoir un acide diphénylfumarique incolore.

ETHÉRIFICATION DE L'ACIDE DIPHÉNYLFUMARIQUE. — Nous avons tenté d'éthérifier l'acide diphénylfumarique par action de $\text{SO}^2(\text{CH}^3)^2$ sur le sel de potassium, comme il avait été fait précédemment pour le diphénylmaléate, mais dans le cas présent nous n'avons pas eu formation d'éther.

Nous avons préparé le diphénylfumarate de méthyle par action de l'iodure de méthyle sur le diphénylfumarate d'argent en suspension dans l'alcool méthylique absolu. Le sel d'argent était desséché, préalablement, en le chauffant avec précaution dans une capsule sur un bain de sable. Pour éviter toute calcination, nous avons maintenu la température entre 100° et 125°C. ; on complète la dessiccation en le laissant quelques heures dans un dessiccateur contenant SO^2H^2 et dans lequel on fait le vide.

Le sel d'argent anhydre est placé dans un ballon et recouvert d'alcool méthylique absolu distillé sur du Na; on ajoute trois fois la quantité théorique d'iodure de méthyle et l'on chauffe très doucement au réfrigérant à reflux. Après 1 h. $1/2$ de chauffage, on voit du diphénylfumarate de méthyle cristallisé sur les parois du ballon. La préparation a été chauffée 20 heures au cours desquelles nous avons ajouté par deux fois une nouvelle quantité de CH^3I .

On ajoute de l'alcool pour dissoudre tout l'éther, on essore l'Ag. On chasse l'iodure de méthyle et une partie de l'alcool, et on laisse cristalliser. Le diphénylfumarate de méthyle, recristallisé dans l'alcool à 95° , est obtenu avec 46 o/o de rendement net; il fond à 140°C.

4° Oxydation perbenzoïque du diphénylfumarate de méthyle.

Nous avons opéré comme pour l'oxydation du diphénylmaléate de méthyle par action de l'acide perbenzoïque en

solution chloroformique. Il n'y a pas eu d'oxydation et nous avons récupéré la totalité du diphenylfumarate utilisé.

PRÉPARATION DES ACIDES ALCOOLS α
 $C^6H^5.(CH^2)^n.CHOH.COOH$
ET DE $C^6H^5.CH(CH^3).CHOH.COOH$
ET DE QUELQUES-UNS DE LEURS DÉRIVÉS

Parmi les acides alcools α de formule générale



nous avons préparé les acides phénylglycolique, phényllactique, benzylactique (correspondant aux valeurs de $n : 0, 1, 2$).

Une première méthode générale de synthèse des acides alcools α consiste à condenser l'aldéhyde avec l'acide cyanhydrique anhydre en présence d'acide chlorhydrique concentré ⁽¹⁾. Cette méthode a été employée par différents auteurs pour préparer l'acide phénylglycolique et l'acide phényllactique.

Naquet et Louguinine ⁽²⁾ obtiennent l'acide phénylglycolique avec 75 o/o de rendement en chauffant une solution aqueuse d'aldéhyde benzoïque avec de l'acide chlorhydrique fumant et de l'acide cyanhydrique concentré. Spiegel ⁽³⁾ fait agir l'acide cyanhydrique naissant (CNK + ClH fumant) sur l'aldéhyde benzoïque; la cyanhydrine ainsi obtenue, traitée par des alcalis ou des carbonates alcalins, donne l'acide phénylglycolique. Enfin, Lapworth ⁽⁴⁾ agite de l'aldéhyde benzoïque en solution faiblement alcaline avec du cyanure de potassium; il chauffe ensuite à l'ébullition avec ClH concentré.

⁽¹⁾ M. SIMPSON et A. GAUTIER, *C. R.*, t. 65 (1867), p. 414; *Bull. Soc. chim.*, [2], t. 8 (1867), p. 277.

⁽²⁾ NAQUET et LOUGUININE, *C. R.*, t. 62, p. 430; *Liebig's Ann.*, t. 139 (1866), p. 299.

⁽³⁾ SPIEGEL, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 14 (1881), p. 239.

⁽⁴⁾ LAPWORTH, *J. Chem. Soc. London*, t. 83 (1903), p. 1003.

L'acide phényllactique est obtenu par Erlenmeyer ⁽¹⁾ par action de l'acide cyanhydrique anhydre sur l'aldéhyde phénylacétique en présence d'acide chlorhydrique.

La méthode générale qui consiste à condenser le cyanure de potassium et la combinaison bisulfite de l'aldéhyde en quantité équimoléculaire, puis à hydrolyser la cyanhydrine obtenue par ClH concentré et à chaud, n'a été employée que pour la préparation de l'acide phénylglycolique ⁽²⁾.

L'acide phénylglycolique a encore été obtenu, par Radziszewski puis par Spiegel, en chauffant l'acide phénylchloracétique (ou phénylbromacétique) avec les alcalis ⁽³⁾.

D'une façon analogue, Fischer et Zemplén préparent l'acide phényllactique par chauffage de l'acide α -bromo- β -phénylpropionique avec du chlorure de calcium en présence d'un grand excès d'eau ⁽⁴⁾.

L'acide benzyllactique ⁽⁵⁾ n'a été obtenu qu'au cours de recherches physiologiques et à partir de l'acide actif droit; ce dernier ayant été lui-même obtenu à partir de l'acide racémique α -amino- γ -phénylbutyrique.

Notons que l'acide α -hydroxy- β -phénylbutyrique n'a pas été cité jusqu'alors à notre connaissance.

La préparation de ces substances ayant été faite en vue d'étudier leur absorption, il était nécessaire de trouver une méthode permettant de les obtenir aisément à l'état très pur.

Parmi les méthodes générales de synthèse citées jusqu'alors, celle de M. Simpson et A. Gautier (relative à la pré-

⁽¹⁾ ERLENMEYER, *Liebig's Ann.*, t. 219 (1883), p. 187; *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 13 (1880), p. 303.

⁽²⁾ O. MÜLLER, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 4 (1871), p. 980.

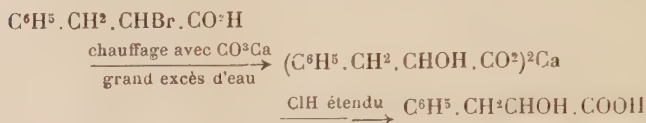
⁽³⁾ RADZISZEWSKI, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 2 (1869), p. 209; SPIEGEL, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 13 (1880), p. 239.

⁽⁴⁾ FISCHER et ZEMPLÉN, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 42 (1909), p. 4891.

⁽⁵⁾ F. KNOOP et KERTESS, *Z. physiol. Chem.*, t. 71, pp. 256-259. *Chem. Zentralbt.*, t. 1 (1911), p. 1524.

paration de l'acide phényllactique) présente l'inconvénient d'utiliser l'acide cyanhydrique anhydre ; de plus Erlenmeyer note que cette méthode se montre très capricieuse.

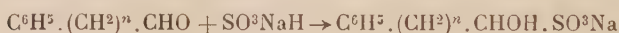
D'un autre côté, nous avons tenté de préparer l'acide phényllactique en traitant l'acide α -bromo- β -phénylpropionique par du CO^3Ca en présence d'un grand excès d'eau ; les réactions peuvent se résumer par le schéma suivant :



Cette préparation, assez longue, ne nous a donné que 10 à 12 o/o de rendement en acide alcool α (l'avant-dernière opération diminuant le rendement global) et l'acide phényllactique n'a pu être obtenu optiquement pur par cette méthode.

Finalement, nous nous sommes arrêtés à la méthode suivante que nous avons employée pour tous les acides alcools α préparés au cours de ce travail ⁽¹⁾.

Pour obtenir l'acide alcool $\text{C}^6\text{H}^5.(\text{CH}^2)^n.\text{CHOH}.\text{COOH}$, on traite l'aldéhyde $\text{C}^6\text{H}^5.(\text{CH}^2)^n.\text{CHO}$ par du bisulfite de Na (le dérivé bisulfitique peut, comme nous le verrons, être obtenu à l'état très pur) :



On condense ensuite le cyanure de K et la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde en quantité équimoléculaire :



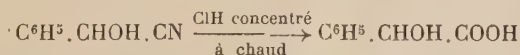
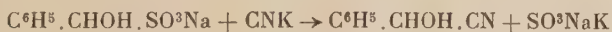
La condensation se fait à la température ordinaire et en solutions aqueuses aussi concentrées que possible. La cyanhydrine formée est ensuite saponifiée à chaud par un excès d'acide chlorhydrique concentré.

(1) D. BIQUARD, *C. R.*, t. 194 (1932), p. 983.

I. — ACIDE PHÉNYLGLYCOLIQUE ET SES DÉRIVÉS

1^o *Acide phénylglycolique* $C^6H^5.CHOH.COOH$.

Nous avons préparé l'acide phénylglycolique en condensant le cyanure de potassium et la combinaison bisulfite de l'aldéhyde benzoïque en quantité équimoléculaire; la cyanhydrine obtenue, saponifiée par ClH concentré à chaud, donne, avec de bons rendements, l'acide alcool α qui peut être obtenu optiquement pur après quelques cristallisations. Les réactions peuvent être représentées par le schéma suivant :



L'aldéhyde benzoïque ⁽¹⁾, additionné d'un grand excès de bisulfite de Na, donne presque instantanément le dérivé bisulfite correspondant; celui-ci est débarrassé de toute trace d'aldéhyde (substance très absorbante) par des lavages répétés, sur l'essoreuse, avec du benzène et de l'alcool éthylique; ensuite on le maintient plusieurs heures dans le vide, pour éliminer l'anhydride sulfureux.

Le dérivé bisulfite ainsi purifié est dissous dans l'eau tiède, de façon à avoir une solution aussi concentrée que possible. Dans la solution filtrée sur filtre humide, on ajoute peu à peu à la température ordinaire une solution aqueuse, aussi concentrée que possible, de cyanure de potassium. La formation de la cyanhydrine est immédiate; les premières quantités formées seules se dissolvent et finalement la cyanhydrine se rassemble sous forme d'huile. Après un court repos (car la cyanhydrine ainsi obtenue brunit à la longue), on la sépare au moyen de l'éther; l'éther chassé, la cyan-

(¹) Tous les aldéhydes utilisés au cours de ce travail nous ont été gracieusement offerts par la maison De Laire.

hydrine brute est chauffée directement pendant trois heures avec un excès d'acide chlorhydrique concentré. Ensuite, on ajoute un peu d'eau pour dissoudre le ClAm formé et on épuise à l'éther l'acide phénylglycolique. La solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre; l'éther une fois chassé, on purifie l'acide phénylglycolique par plusieurs cristallisations au sein du benzène puis dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

Les quantités respectives de matières employées ont été les suivantes :

180 g. de dérivé bisulfite en solution dans 1 150 cm³ d'eau; 56 g. de CNK en solution dans 132 cm³ d'eau; la cyanhydrine obtenue est traitée directement par 260 cm³ de ClH concentré.

Nous avons obtenu 50 o/o de rendement en acide phénylglycolique optiquement pur (P. F. 118° C), ce rendement étant calculé à partir du dérivé bisulfite.

2° Dérivé bisulfite $C^6H^5.CHOH.SO^3Na$.

Le dérivé bisulfite de l'aldéhyde benzoïque cristallise parfaitement dans l'eau : nous l'avons purifié par des lavages répétés à l'alcool à 95° et à l'éther puis par des cristallisations dans l'eau.

Dosage de sodium. — Subst. 0,6992; SO^4Na^2 , 0,2304. Trouvé o/o : Na, 10,67. Calculé pour $C^7H^7O^4SNa$: Na o/o, 10,90.

3° Cyanhydrine $C^6H^5.CHOH.CN$

Par condensation du dérivé bisulfite de l'aldéhyde benzoïque et du CNK on obtient la cyanhydrine à l'état liquide; nous ne sommes pas arrivés à l'obtenir cristallisée⁽¹⁾. D'autre part, distillée même sous pression très réduite (3 mm. envi-

(1) Pour cette cyanhydrine on indique P. F. : 21°5-22°5 (ULTÈRE, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, t. 28, p. 254).

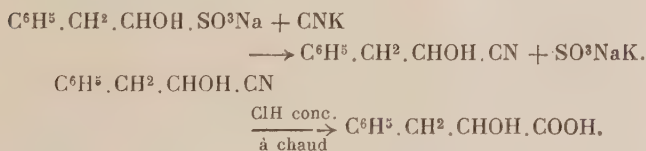
ron) elle se dissocie en aldéhyde et acide cyanhydrique ⁽¹⁾. Il résulte de ceci que nous n'avons pas pu isoler la cyanhydrine de l'aldéhyde benzoïque à l'état optiquement pur.

II. — ACIDES PHÉNYLLACTIQUES ET LEURS DÉRIVÉS

1^o Préparation de l'acide phényllactique racémique



Nous avons obtenu cet acide par condensation du dérivé bisulfitique de l'aldéhyde phénylacétique et du cyanure de potassium en solutions aqueuses aussi concentrées que possible. La technique utilisée a été décrite avec détails dans la préparation de l'acide phénylglycolique, son homologue immédiatement inférieur. Les réactions peuvent être ainsi représentées :



Les quantités respectives de matières utilisées ont été les suivantes :

180 g. de dérivé bisulfitique de l'aldéhyde phénylacétique en solution dans 700 cm³ d'eau ; la solution de cyanure de potassium est faite en dissolvant 53 g. de CNK dans 130 cm³ d'eau ; la cyanhydrine obtenue est saponifiée par 260 cm³ de ClH concentré.

Nous avons obtenu 60 o/o de rendement en acide phényllactique optiquement pur, ce rendement étant calculé à partir du dérivé bisulfitique.

(¹) ULTÉE, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, t. 28, p. 254.

2° *Dérivé bisulfite* $C^6H^5.CH^2.CHOH.SO^3Na$.

Le dérivé bisulfite de l'aldéhyde phénylacétique cristallise parfaitement dans l'eau ; nous l'avons obtenu optiquement pur en le lavant tout d'abord bien complètement à l'alcool et à l'éther, puis en le cristallisant plusieurs fois dans l'eau.

Dosage desodium. — Subst. 0,441 ; SO^4Na^2 , 0,13925. Trouvé o/o : Na, 10,23. Calculé pour $C^6H^5O^4SNa$: Na o/o 10,27.

3° *Cyanhydrine* $C^6H^5.CH^2.CHOH.CN$.

Par condensation du dérivé bisulfite et du cyanure de potassium, nous obtenons la cyanhydrine ⁽¹⁾ sous forme d'huile que l'on arrive à faire cristalliser dans le benzène ; après plusieurs cristallisations dans le benzène puis dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, nous avons eu la cyanhydrine de l'aldéhyde phénylacétique optiquement pure (P. F. : 57°-58° C.).

Cette cyanhydrine ne distille pas dans le vide ; même en opérant sous une pression de 3 mm., on obtient les produits provenant de sa décomposition : l'aldéhyde phénylacétique et CNH.

4° *Acide phényllactique racémique.*



L'acide phényllactique racémique, préparé comme il a été dit précédemment, a été obtenu optiquement pur après plusieurs cristallisations dans le benzène puis dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. P. F. : 97° C.

⁽¹⁾ On chauffe avec précautions, car la cyanhydrine phénylacétique se décompose vers 105° C. [*Liebig's Ann.*, t 249 (1883), p. 187].

5° *Acides phényllactiques actifs.*

Ces acides ont été obtenus par dédoublement de l'acide racémique au moyen du *l*-menthol ($[\alpha]_D^{25} = -49.7$) d'après les indications données par H. Wren et E. Wright⁽¹⁾.

ACIDE PHÉNYLLACTIQUE DROIT. — 130 g. d'acide phényllactique racémique et 300 g. de *l*-menthol cristallisé (2 fois 1/2 la quantité théorique) sont chauffés pendant 16 heures à 120° C.⁽²⁾, un courant d'acide chlorhydrique anhydre traversant le mélange. Après refroidissement, le produit est dissous dans l'éther et la solution étherée est lavée à l'eau puis au carbonate de sodium et séchée sur du sulfate de sodium anhydre. On chasse le solvant et l'on sépare, par distillation sous pression réduite, le menthol en excès (P. Eb. : 104° C./20 mm.) et l'éther menthylique de l'acide phényllactique (P. Eb. : 222° C./20 mm.). Dans cette étherification nous avons obtenu 83 o/o de rendement.

Cette opération nous donne le mélange des deux éthers menthyliques des acides phényllactiques droit et gauche; on sépare ces deux éthers menthyliques par des cristallisations fractionnées dans l'éther de pétrole. Après plusieurs cristallisations, on obtient l'éther menthylique de l'acide phényllactique droit à l'état optiquement pur, l'éther menthylique de l'acide énantiomorphe restant dans les liqueurs mères de cristallisation.

L'éther-sel de l'acide phényllactique droit et du *l*-menthol fond à 63° C.; en solution dans le chloroforme, son pouvoir rotatoire spécifique pour la raie D du Na est :

$$[\alpha]_D = -38.2$$

$$(t = 22^\circ \text{C.}, p = 0 \text{ g. } 523 \text{ l} = 2 \text{ dm.}, v = 20 \text{ cm}^3, \alpha_D = -2^\circ).$$

(1) H. WREN et E. WRIGHT, *J. Chem. Soc. London*, t. 119 (1921), p. 800.

(2) La température du bain d'huile était maintenue entre 125° et 130° C.

L'acide phényllactique droit est obtenu par saponification de son éther menthylique au moyen d'un excès d'une solution alcoolique de potasse à 15 o/o (3 fois la quantité théorique). Après 10 heures de chauffage on chasse l'alcool éthylique. On ajoute de l'eau qui précipite le menthol ; celui-ci est éliminé par dissolution dans l'éther ; la solution alcaline, additionnée de ClH, libère l'acide phényllactique droit qui reste en solution. On épuise la solution à l'éther ; la solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre et l'on obtient l'acide phényllactique droit à l'état solide par distillation du solvant. On recristallise cet acide dans le benzène puis dans l'eau (6 cm³ d'eau par gramme), sa purification étant suivie au polarimètre. Après plusieurs cristallisations nous avons obtenu un acide phényllactique droit optiquement pur de P. F. : 122° C. et qui, en solution dans l'alcool éthylique à 95°, présentait pour la raie D du sodium le pouvoir rotatoire spécifique :

$$[\alpha]_D = + 17.2$$

($\alpha_D = 2.61$; $v = 20$ cm³ ; $l = 2$ dm ; $p = 1$ g. 514 ; $t = 22^\circ$ C.).

(Etude polarimétrique, p. 31).

ACIDE PHÉNYLLACTIQUE GAUCHE. — L'évaporation des liqueurs mères de cristallisation du phényllactate de menthyle donne un produit solide imprégné d'huile que l'on saponifie au moyen d'un excès d'une solution alcoolique de potasse à 15 o/o, comme dans le cas de la préparation de l'acide phényllactique droit. Le produit résultant de cette saponification est constitué par un mélange d'acides phényllactiques gauche et racémique. Par des cristallisations répétées dans le benzène et dans l'eau (6 cm³ d'eau par gramme), la purification étant suivie au polarimètre, on obtient un acide phényllactique gauche optiquement pur de P. F. : 121°C.

et qui, en solution dans l'alcool éthylique à 95°, présente pour la raie D du sodium le pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = -17.03$$

($\alpha_D = -2.090$; $v = 20 \text{ cm}^3$; $l = 2 \text{ dm}$; $p = 1 \text{ g. 671}$; $t = 22^\circ\text{C.}$).

(Etude polarimétrique, p. 31).

Les rendements obtenus en produits optiquement purs dans ce dédoublement et calculés à partir de l'acide racémique sont environ de 20 o/o pour l'acide droit et de 12 o/o pour l'acide gauche.

6° Ethers méthyliques des acides phényllactiques



ETHER MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE PHÉNYLLACTIQUE RACÉMIQUE.

— Nous avons obtenu le phényllactate de méthyle racémique en éthérifiant l'acide phényllactique racémique par l'alcool méthylique (distillé sur du Na) en présence d'acide sulfurique concentré.

On chauffe pendant 16 heures l'acide phényllactique racémique avec 6 fois la quantité théorique d'alcool méthylique absolu et une quantité d'acide sulfurique concentré égale à 10 o/o du poids d'acide à éthérifier. La solution est traitée comme à l'ordinaire. L'éther méthylique distillé sous pression réduite (P. Eb. : $143^\circ\text{C.}/15 \text{ mm.}$) est obtenu avec 76 o/o de rendement. On fait cristalliser cet éther méthylique dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole (il nous a été très difficile d'amorcer la cristallisation). Après plusieurs cristallisations nous avons obtenu le phényllactate de méthyle racémique à l'état optiquement pur, P. F. : 33°C.

ETHERS MÉTHYLIQUES DES ACIDES PHÉNYLLACTIQUES ACTIFS. —

Nous avons préparé les éthers méthyliques optiquement actifs en chauffant les acides phényllactiques correspondants avec 6 fois la quantité théorique d'alcool méthylique (distillé sur du Na), le mélange étant traversé par un courant de

ClII anhydre⁽¹⁾. On chauffe 10 heures au réfrigérant à reflux à la température d'ébullition de l'alcool ; au cours du chauffage nous avons ajouté par deux fois une nouvelle quantité d'alcool méthylique. On chasse l'alcool par distillation ; on dissout le résidu dans l'éther et la solution éthérée est lavée à l'eau et bien agitée avec une solution aqueuse de carbonate de sodium qui enlève l'acide non éthérifié ; on sèche sur SO^4Na^2 anhydre. Après avoir chassé le solvant, on distille l'éther méthylique sous pression réduite.

a) *Ether méthylique de l'acide phényllactique droit.*

L'éther méthylique de l'acide phényllactique droit ainsi préparé distille à $146^{\circ}\text{--}147^{\circ}\text{C.}/20\text{ mm.}$ Les rendements obtenus dans cette éthérification ont varié entre 40 et 50 o/o.

On cristallise ce produit dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Après plusieurs cristallisations, nous avons obtenu l'éther optiquement pur de point de fusion 48°C. , qui en solution dans le benzène anhydre présentait pour la raie D du sodium le pouvoir rotatoire spécifique :

$$[\alpha]_D = + 10^{\circ}4$$

$$(\alpha_D = 1^{\circ}5; \nu = 10\text{ cm}^3; l = 2\text{ dm}; p = 0\text{ g. } 7165; t = 25^{\circ}\text{C}).$$

(Étude polarimétrique, p. 36).

b) *Ether méthylique de l'acide phényllactique gauche.*

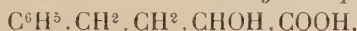
L'éther méthylique de l'acide phényllactique gauche distille à $142^{\circ}\text{C.}/15\text{ mm.}$ Les rendements obtenus dans cette éthérification ont été de 43 à 46 o/o. On purifie cet éther, comme son isomère énantiomorphe, par des cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Après plusieurs cristallisations, nous avons obtenu l'éther gauche optiquement pur de P. F. : 48°C. :

$$[\alpha]_D^{\text{C}_6\text{H}_6} = - 10^{\circ}5;$$

$$(\alpha_D = - 1^{\circ}63; \nu = 10\text{ cm}^3; l = 2\text{ dm}; p = 0\text{ g. } 7695; t = 25^{\circ}\text{C}).$$

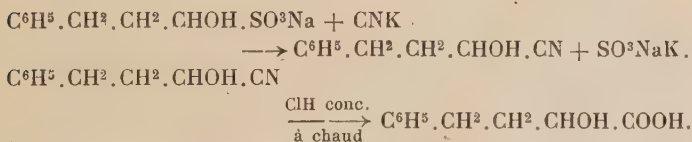
⁽¹⁾ H. WREN et E. WRIGHT, *J. Chem. Soc. London*, t. 119 (1921), p. 800.

III. — ACIDES BENZYLACTIQUES ET DÉRIVÉS

1° *Préparation de l'acide benzyllactique racémique.*

Nous avons obtenu l'acide benzyllactique par condensation du dérivé bisulfite de l'aldéhyde phénylpropylique et du cyanure de potassium en solutions aqueuses aussi concentrées que possible. La technique suivie a été décrite avec détails dans la préparation de l'acide phénylglycolique.

Les réactions peuvent être représentées par le schéma suivant :



Les quantités respectives de matières employées ont été les suivantes :

180 g. de dérivé bisulfite en solution dans 1 380 cm³ d'eau ;

51 g. de CNK en solution dans 118 cm³ d'eau.

La cyanhydrine obtenue est traitée directement par 350 cm³ de ClH concentré.

L'acide benzyllactique ainsi préparé a été purifié par des cristallisations dans le benzène puis dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

Nous avons obtenu 50 o/o de rendement en acide benzyllactique optiquement pur, ce rendement étant calculé à partir du dérivé bisulfite.

2° *Dérivé bisulfite.* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CHOH}.\text{SO}^3\text{Na}.$

Le dérivé bisulfite de l'aldéhyde phénylpropylique cristallise parfaitement dans l'eau ; nous l'avons obtenu opti-

quement pur en le lavant bien complètement à l'alcool et à l'éther puis en le recristallisant plusieurs fois dans l'eau.

Dosage de sodium. — Subst. 0,7315 ; SO^4Na^2 , 0,2170. Trouvé o/o : Na, 9,61. Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{O}^4\text{SNa}$: Na o/o 9,66.

3° *Cyanhydrine* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CHOH}.\text{CN}$ ($\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{ON}$).

Par condensation du dérivé bisulfite et du cyanure de potassium, nous obtenons la cyanhydrine à l'état liquide. Nous ne sommes pas arrivés à l'obtenir cristallisée ; d'autre part, distillée même sous pression très réduite (1 mm. de Hg), elle se dissocie en aldéhyde et CNH ; par conséquent sa purification n'a pu être effectuée.

Cette cyanhydrine, qui n'a pas été signalée jusqu'alors à notre connaissance, n'a pu être analysée étant donné son état brut. Nous l'avons identifiée par l'acide obtenu lorsqu'on la traite par ClH concentré et à chaud ; nous avons vu que l'on formait ainsi l'acide benzyllactique.

4° *Acide benzyllactique racémique.*



L'acide benzyllactique racémique, préparé comme il a été dit précédemment, a été obtenu optiquement pur après plusieurs cristallisations dans le benzène puis dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole ; P. F. : 104°-105° C.

5° *Acides benzyllactiques actifs.*

Le dédoublement de l'acide benzyllactique en ses inverses optiques n'a pas encore été signalé à notre connaissance. Knoop et Kertess ⁽¹⁾, dans des recherches « physiologiques »,

⁽¹⁾ F. KNOOP et KERTESS. *Z physiol. Chem.*, t. 71, pp. 252-265. *Chem. Zentralbt.*, t. 1 (1911), p. 1524.

identifient l'acide benzyllactique racémique et l'acide droit correspondant ⁽¹⁾.

Nous avons préparé les acides benzyllactiques actifs en utilisant le *l*-menthol comme agent de dédoublement et en opérant comme pour les acides phényllactiques actifs.

130 g. d'acide benzyllactique racémique et 300 g. de menthol (2 fois 1/2 la quantité théorique) sont chauffés pendant 16 heures à 125° C. ⁽²⁾, un courant de ClH anhydre traversant le mélange. Le traitement du produit obtenu se fait exactement comme pour l'acide phényllactique. On sépare par distillation, sous pression réduite, le menthol en excès (P. Eb. : 104° C./20 mm.) et l'éther menthylique de l'acide benzyllactique (P. Eb. : 230-232° C./20 mm.).

Dans cette éthérification nous avons obtenu de 78 à 80 o/o de rendement.

Nous avons ainsi le mélange des deux éthers menthyliques de l'acide gauche et droit. On sépare ces deux éthers par des cristallisations fractionnées dans l'éther de pétrole. Après plusieurs cristallisations, on obtient l'éther menthylique de l'acide benzyllactique gauche à l'état optiquement pur, l'éther menthylique de l'acide énantiomorphe restant dans les liqueurs mères de cristallisation.

L'éther menthylique de l'acide benzyllactique gauche $C^6H^5.CH^2.CH^2.CHOH.CO^2C^{10}H^{19}$ ($C^{20}H^{30}O^3$), cristallise de l'éther de pétrole en de fines aiguilles blanches soyeuses ; il fond à 88° C. et, en solution dans le chloroforme, il présente pour la raie D du sodium un pouvoir rotatoire spécifique de :

$$[\alpha]_D = -65.4_4$$

($\alpha_D = -4.043$; $p = 0$ g. 676 ; $v = 20$ cm³ ; $l = 2$ dm ; $t = 22^\circ$ C.).

Analyse. — Subst. 0,1986 ; H²O, 0,1686 ; CO², 0,5476. Trouvé o/o : H, 9,50 ; C, 75,20. Calculé pour $C^{20}H^{30}O^3$: H, 9,50 ; C, 75,41.

⁽¹⁾ Il est à supposer que les auteurs ont obtenu l'acide benzyllactique *lévogyre*, car l'acide gauche, ici étudié en solution dans la soude, faisait tourner à droite le plan de polarisation de la lumière.

⁽²⁾ La température du bain d'huile étant maintenue entre 125° et 130° C..

L'acide benzyllactique gauche est obtenu par saponification de son éther menthylique au moyen d'un excès d'une solution alcoolique de potasse à 15 o/o. Ici encore on opère comme pour la saponification du phényllactate de menthyle. La solution étherée de l'acide benzyllactique gauche, par distillation du solvant, laisse l'acide à l'état solide. On recristallise cet acide dans le benzène puis dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

L'acide benzyllactique gauche a ainsi été obtenu à l'état optiquement pur. C'est un solide blanc de P. F. : 114°-116° C. En solution dans l'alcool éthylique à 95°, il présente pour la raie D du sodium le pouvoir rotatoire spécifique :

$$[\alpha]_D = -9.9$$

$$(\alpha_D = -1.063; \nu = 10 \text{ cm}^3; l = 2 \text{ dm}; \rho = 0.8175; t = 27^\circ \text{ C}).$$

(Etude polarimétrique : p. 50).

Analyse. — Subst. 0,1522 ; H₂O, 0,0956 ; CO₂, 0,3703. Trouvé o/o : H, 7,03 ; C, 66,36. Calculé pour C¹⁰H¹²O³ : H, 6,72 ; C, 66,63.

L'acide benzyllactique gauche optiquement pur a été obtenu avec 30 à 35 o/o de rendement à partir de l'acide racémique.

Dans le cas de l'acide benzyllactique, il est à noter que la valeur du pouvoir rotatoire de l'acide actif impur n'est pas améliorée par des cristallisations ; c'est-à-dire que l'on ne peut pas séparer par des cristallisations fractionnées chacun des acides actifs de l'acide racémique. Il est donc nécessaire d'obtenir les éthers menthyliques à l'état pur par des cristallisations répétées dans l'éther de pétrole.

Acide benzyllactique droit. — L'éther menthylique de l'acide droit étant le plus soluble, il reste dans les liqueurs mères de cristallisation et on l'obtient forcément mélangé d'un peu d'éther de l'acide gauche. Donc par saponification du résidu de l'évaporation des liqueurs mères, on a un mélange d'acide droit et de racémique ; nous avons vaine-

ment essayé d'éliminer cet acide racémique par des cristallisations fractionnées au sein du benzène puis dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. L'échantillon le plus pur, d'acide benzyllactique droit obtenu, ne présentait, en solution dans C^2H^5OH et pour la raie D du sodium, qu'un pouvoir rotatoire spécifique de $[\alpha]_D = + 7^0$ tandis que l'isomère énantiomorphe pur aurait donné dans les mêmes conditions :

$$[\alpha]_D = - 10^0$$

6° *Ethers méthyliques des acides benzyllactiques.*



A. — ETHER MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE BENZYLACTIQUE RACÉMIQUE. — Nous avons obtenu le benzyllactate de méthyle racémique en chauffant 16 heures l'acide benzyllactique racémique avec un excès d'alcool méthylique absolu (distillé sur du sodium) en présence d'acide sulfurique concentré. On opère exactement comme pour préparer le phényllactate de méthyle racémique.

L'éther méthylique de l'acide benzyllactique racémique est un liquide incolore que l'on distille sous pression réduite, P. Eb. : $155^0 C./13\text{ mm.}$ Nous l'avons obtenu optiquement pur avec 73 o/o de rendement.

Analyse. — Subst. 0,1632 ; H^2O , 0,1069 ; CO^2 , 0,4044. Trouvé o/o : H, 7,33 ; C, 6,757. Calculé pour $C^{11}H^{14}O^3$: H, 7,26 ; C, 68,00.

ETHER MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE BENZYLACTIQUE GAUCHE. — Nous avons préparé cet éther en chauffant 10 heures, au bain-marie, l'acide benzyllactique gauche avec un grand excès d'alcool méthylique absolu, un courant de ClH anhydre traversant le mélange. Ici encore nous renverrons pour plus de détails à la préparation des éthers méthyliques des acides phényllactiques actifs.

L'éther méthylique de l'acide benzyllactique gauche est

un liquide incolore que nous avons purifié en le distillant sous pression réduite : P. Eb. 159°C./17 mm. Nous l'avons obtenu optiquement pur avec 58 o/o de rendement.

En solution dans le benzène, il présente pour la raie D du sodium le pouvoir rotatoire spécifique :

$$[\alpha]_D = -22.03$$

$$(\alpha_D = -4.05; \nu = 10 \text{ cm}^3; l = 2 \text{ dm}; p = 1 \text{ g. } 0.0057; t = 25.0^\circ \text{ C.}).$$

(Etude polarimétrique, p. 43).

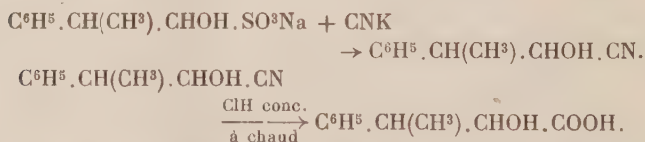
Analyse. — Subst. 0,1632 ; H²O, 0,1085 ; CO², 0,4041. Trouvé o/o : H, 7,44 ; C, 67,53. Calculé pour C¹⁴H¹⁴O³ : H, 7,26 ; C, 68,00.

IV. — ACIDE α -HYDROXY- β -PHÉNYLBUTYRIQUE ET DÉRIVÉS

1° *Acide α -hydroxy- β -phénylbutyrique.*



Cet acide n'a pas encore été signalé à notre connaissance. Nous l'avons obtenu par condensation du dérivé bisulfite que de l'aldéhyde hydratropique avec le cyanure de potassium en solutions aussi concentrées que possible. La technique utilisée a été décrite avec détails dans la préparation de l'acide phénylglycolique. On peut représenter les réactions par le schéma suivant :



Les quantités respectives de matières employées ont été les suivantes :

180 g. de dérivé bisulfite en solution dans 1580 g. d'eau.

51 g. de cyanure de potassium en solution dans 120 g. d'eau.

La cyanhydrine obtenue était traitée directement par 350 cm³ de ClH concentré.

L'acide α -hydroxy- β -phénylbutyrique, ainsi préparé, est un solide blanc que l'on purifie par des cristallisations dans le benzène puis dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Nous avons obtenu, avec 20 o/o de rendement (compté à partir du dérivé bisulfitique), un produit optiquement pur de P. F. : 121^0 - 122^0 C.

Analyse (microdosage). — Subst. 4 mg. 005; H^2O , 2 mg. 445; CO^2 , 9 mg. 800. Trouvé o/o : H, 6,83; C, 66,73. Calculé pour $C^{10}H^{12}O^3$: H, 6,72; C, 66,63.

2° *Dérivé bisulfitique* $C^6H^5.CH(CH^3).CHOH.SO^3Na$.

Le dérivé bisulfitique de l'aldéhyde hydratropique cristallise parfaitement dans l'eau. Nous l'avons purifié tout d'abord par des lavages à l'alcool et à l'éther puis par des cristallisations dans l'eau.

Dosage de sodium. — Subst. 0,6895; SO^4Na^2 , 0,2055. Trouvé o/o : Na, 9,655. Calculé pour $C^9H^{11}O^4SNa$: Na, 9,66.

3° *Cyanhydrine* $C^6H^5.CH(CH^3).CHOH.CN$ ($C^{10}H^{11}ON$).

Par condensation du dérivé bisulfitique de l'aldéhyde hydratropique et du cyanure de potassium, on obtient la cyanhydrine à l'état liquide. Cette cyanhydrine a pu être distillée sans décomposition sous pression très réduite et à la condition d'opérer avec une fourche de manière à éviter les arrêts et les reprises du chauffage. Remarquons que même dans ces conditions, il nous est arrivé d'observer la décomposition de cette cyanhydrine, celle-ci étant très sensible à la présence de traces de substance minérale ou d'acide qui catalysent la décomposition.

La cyanhydrine, obtenue à l'état très pur par distillation, est un liquide incolore assez visqueux de P. Eb. : 133^0 C./3 mm. Nous l'avons identifiée par l'acide provenant de sa saponification par ClH concentré.

CONCLUSIONS

Les différents résultats obtenus dans nos recherches peuvent être ainsi résumés :

Dans la première partie, relative aux dispersions rotatoires, nous avons étudié systématiquement l'action de la température et des solvants sur l'activité optique de certains composés.

Nous avons montré que sous l'influence des solvants, les variations observées pour les acides diphenyl- et phénylsucciniques étaient explicables par l'hypothèse de l'existence de deux formes moléculaires en équilibre, les proportions de chacune d'elles variant suivant les solvants ; nous avons expliqué de la même façon l'action de la température et des solvants sur le benzylactate de méthyle. L'action de la température sur l'activité optique du phényllactate de méthyle suggère l'existence de formes moléculaires de signes opposés.

Dans le cas du phénylsuccinate de méthyle (action de la température et des solvants), nous avons montré qu'il était nécessaire d'envisager l'existence de plus de deux formes.

Enfin, nous avons observé que pour expliquer l'action des solvants sur l'acide phényllactique, le phényllactate de méthyle, l'acide benzylactique il était nécessaire d'envisager, pour chacun de ces corps, plus de deux formes en équilibre parmi lesquelles deux formes de signes contraires.

Les résultats précédents montrent que les anomalies observées jusqu'ici surtout dans l'étude des dérivés tartriques, maliques ou du camphre, peuvent se retrouver et se généraliser dans le cas d'autres squelettes carbonés. Ceci

est, et par ce qu'il a agit le de prespe etes assez garanties
des malheurs que vous voyez se presenter, suffisant
d'atomes.

[illegible]

En les comparant aux résultats de ces deux autres il paraît donc que les courbes sont à ce stade des équivalences pour ces courbes, en l'absence de courbes de l'ensemble, qui sont dans le cas de plus en plus étendu de la courbe de l'ensemble, et que les courbes de l'ensemble sont dans un domaine spectral plus étendu.

Dans la dernière partie, j'ai vu que nous avons d'abord
 une forme d'éléments simples, qui sont ensuite l'élément
 de notre construction nous avons d'abord vu les
 éléments de la géométrie (les points et les lignes) que dans la
 partie de l'élément nous avons vu les longueurs d'angle
 et les angles. Les corps simples sont généralement une compo-
 sition plus simple que les composés, mais ils ne sont pas

In some instances, the results of the investigation may be such as to require the use of the "other" method, or the use of the "other" method may be such as to require the use of the "other" method.

Dans une deuxième annexe, l'analyse des quelques
 cas de rétrocession en France d'immigrés espagnols
 en vue de leur rapatriement de la France aux îles et la situation
 économique de ces pays d'origine est présentée par l'auteur.

Enfin dans quelques séries homologues, de formule $A.(CH^2)^n.B$, nous avons constaté que le couplage entre les chromophores A et B décroît très vite quand n prend successivement les valeurs 0, 1, 2. Dès que deux atomes de carbone séparent A et B l'influence mutuelle qu'ils exercent devient négligeable en ce qui regarde leur absorption.

Dans la troisième partie, relative aux préparations des substances organiques, nous avons obtenu la presque totalité des composés étudiés à l'état optiquement pur.

En condensant le dérivé bisulfite des aldéhydes avec le cyanure de potassium nous avons préparé, avec de bons rendements, les cyanhydrines et les acides alcools correspondants, ceux-ci ayant la formule générale



et le terme $C^6H^5.CH(CH^3).CHOH.COOH$.

Enfin, en vue d'obtenir certains dérivés des éthers tartriques, nous avons préparé les diphenylfumarate et diphenylmaléate de méthyle (ce dernier à partir de l'anhydride correspondant et par action du sulfate neutre de méthyle); les essais tentés, pour oxyder ces produits au moyen de l'acide perbenzoïque, n'ont donné aucun résultat.

Dans ce travail nous avons été amenés à préparer certains composés qui n'avaient pas encore été signalés à notre connaissance; ce sont :

- 1° La cyanhydrine de l'aldéhyde phénylpropylique ;
 - 2° le benzylactate de méthyle racémique ;
 - 3° le benzylactate de méthyle gauche ;
 - 4° l'acide benzylactique gauche ;
 - 5° l'éther *l*-menthylique de l'acide benzylactique gauche ;
 - 6° la cyanhydrine de l'aldéhyde hydratropique ;
 - 7° l'acide α -hydroxy- β -phénylbutyrique.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Moments électriques
et structure des molécules organiques.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 Février 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris :

S. CHARLÉTY.

